

Chemischer Transport von Chalkogeniden

- unter Berücksichtigung spezieller Verfahren

zur Kontrolle und Optimierung

des Transportprozesses und des Kristallwachstums -

Dem Fachbereich Chemie der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Min. Stefanie Knitter

geboren am 26. Februar 1969 in Stelle

Dezember 1999

Referent:	Prof. Dr. M. Binnewies
Korreferent:	Prof. Dr. P. Behrens

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Januar 2000

Inhaltsübersicht

In der vorliegenden Arbeit wird die Züchtung von binären, ternären und quarternären Chalkogeniden (Sulfide, Selenide) mittels des Chemischen Transports beschrieben. Dabei wurden spezielle Verfahren zur Kontrolle und Optimierung des Transportprozesses und des Kristallwachstums eingesetzt, wie die Transportwaage und der Pendelofen. Thermodynamische Modellrechnungen erklären das Transportverhalten.

ZnS läßt sich durch den Chemischen Transport mit Iod, Brom und Chlor abscheiden. Beim Transport mit Iod wurden die höchsten Transportraten erzielt. Im Gegensatz zum Transport mit Iod und Brom schieden sich mit Chlor als Transportmittel ZnS-Kristalle in der hexagonalen Wurtzit-Modifikation bei einer Abscheidungstemperatur von 700 °C ab.

Die Untersuchungen an den drei quasibinären Systemen MnS/ZnS, FeS/ZnS und FeS/MnS haben gezeigt, daß durch Chemischen Transport mit Iod Mischphasen im Einklang mit den Phasendiagrammen erhalten werden können. Im quasiternären System FeS/MnS/ZnS konnten vier unterschiedliche Mischphasen abgeschieden werden: (Fe,Mn,Zn)S (Zinkblende- und Wurtzit-Typ), (Fe,Mn)S(ZnS) (Kochsalz-Typ) und FeS(MnS,ZnS) (Troilit). Anhand der Zusammensetzung der Mischphasen konnte ein Phasendiagramm für das System FeS/MnS/ZnS erstellt werden. ZnS reichert sich gegenüber FeS und MnS im Senkenbodenkörper an, welches auch durch thermodynamische Modellrechnungen ermittelt wird. Transportwaageexperimente bestätigen die Abscheidungsfolge der Phasen und den Einfluß der Quellenbodenkörperzusammensetzung auf die Transportrate.

α -Ag₂Se und α -Ag₂S lassen sich mit Iod, Brom und Chlor bei geringen Transportraten und unter Abscheidung von meist rundlichen Kristallen endotherm transportieren. Dieses liegt an der Entstehung von flüssigen Silberhalogeniden auf der Senkenbodenkörperseite der Transportampulle. Eine Röntgenstrukturanalyse von α -Ag₂Se wurde durchgeführt.

PdS läßt sich mit den Transportmitteln Iod, Brom und Chlor züchten, während PtS und Mischkristalle von PdS/PtS nur mit Chlor transportiert werden können. Dabei konnte sowohl PdS in die PtS-Struktur (Cooperit) eingebaut werden, als auch PtS in die PdS-Struktur (Vysotskit). Die Größe der PdS-Kristalle konnte mittels eines Pendelverfahrens deutlich gesteigert werden.

Schlagworte Chemischer Transport System FeS/MnS/ZnS Edelmetallchalkogenide

Abstract

In this thesis the formation of binary, ternary and quaternary chalcogenides (sulfides, selenides) via chemical vapor transport is described. Special methods were used to control and optimize the transport process, such as the transport balance and the Scholz technique (alternating temperature gradient).

ZnS can be recrystallized using iodine, bromine and chlorine as transport agents. The highest transport rate could be observed using iodine. In contrast to the transport agents iodine and bromine the usage of chlorine leads to the formation of ZnS in the hexagonal wurtzite modification at 700 °C.

Chemical vapor transport in the ternary systems MnS/ZnS, FeS/ZnS and FeS/MnS led to phases known from existing phase diagrams only. In the quaternary system FeS/MnS/ZnS four different phases could be obtained: (Fe,Mn,Zn)S (sphalerite and wurtzite type), (Fe,Mn)S(ZnS) (NaCl type), and FeS(MnS,ZnS) (troilite). Based on the composition of these phases a phase diagram for the system FeS/MnS/ZnS was drawn up. In agreement with theoretical calculations ZnS, compared to FeS and MnS, accumulated in the sink. Experiments with the transport balance corresponded to the proposed crystallization sequence of the phases and the influence of source compositions on transport rates.

Chemical vapor transport of α -Ag₂Se and α -Ag₂S can be achieved using iodine, bromine and chlorine as transport agents, showing low transport rates. Mainly round crystals precipitated due to the formation of fluid silver halogenides. The single crystal structure of α -Ag₂Se was described.

Crystals of PdS can be prepared via chemical vapor transport using iodine, bromine and chlorine as transport agents. PtS and mixed crystals of PdS/PtS could only be successfully transported with chlorine. Solids solutions of PdS in PtS (cooperite structure) as well as PtS in PdS (vysotskite structure) could be prepared. The size of the PdS crystals could be increased using the Scholz technique.

Keywords chemical vapor transport system FeS/MnS/ZnS noble metal chalcogenides

für meinen Sohn Simon

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von September 1997 bis Dezember 1999 unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. M. Binnewies am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Binnewies für meine Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Überlassung der sehr interessanten Aufgabenstellung und die stets gewährte fachliche Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. P. Behrens danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Für die Röntgen-Strukturanalysen und sonstige Unterstützung möchte ich Herrn Dr. R. Wartchow danken.

Ein besonders großes „Dankeschön“ gilt meinem gesamten Arbeitskreis, der mir in den letzten zwei Jahren stets eine angenehme Arbeitsatmosphäre geschaffen hat. Dabei möchte ich Sonja Locmelis hervorheben, die mich in alle präparativen Methoden eingewiesen und mir stets hilfreich zur Seite gestanden hat. Außerdem möchte ich Thorsten Plaggenborg für viele kleine technische Hilfestellungen, Andrea Kohlmann für ihre guten Ratschläge und Jörg Wirringa für seine Dienste am REM/EDX danken.

Bei der Werkstatt unter Leitung von Herrn U. Löhr bedanke ich mich für die vielen, schnell erledigten Aufträge.

Herr Prof. J. Janek und Frau G. Beck (Physikalische Chemie, Universität Hannover/Gießen) gaben den Anstoß für die Züchtung von Ag_2Se und Ag_2S .

Herrn Dr. J. Koepke und Herrn M. Hahn vom Institut für Mineralogie der Universität Hannover danke ich für die Bereitstellung der Elektronenstrahl-Mikrosonde.

Meiner Mutter, meiner Schwester und meinem Freund danke ich für die ständige Unterstützung während meiner Promotionszeit und für die Hilfe bei der Betreuung und Erziehung meines Sohnes Simon.

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Der Chemische Transport	4
2.1	Thermodynamische Grundlagen.....	5
2.2	Die Transportrate.....	6
2.3	Die Löslichkeit.....	7
2.4	Das Transportmittel.....	9
2.5	Thermodynamische Modellrechnungen.....	10
2.5.1	K _p -Methode.....	10
2.5.2	GMin-Methode (CVTRANS)	14
3	Allgemeine Versuchsdurchführung	16
3.1	Herstellung der Transportampullen.....	16
3.2	Der Transportprozeß.....	17
3.2.1	Die Transportwaage.....	18
3.2.2	Der Pendelofen.....	21
3.3	Nachbehandlung.....	24
4	Analytische Methoden	25
4.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	25
4.2	Röntgenstrukturanalyse.....	26
4.3	Elektronenstrahl-Mikroanalyse.....	27
4.4	Raster-Elektronenmikroskopie.....	28

5 Chemischer Transport im System FeS/MnS/ZnS	29
5.1 Literaturübersicht	29
5.1.1 Kristallstrukturen	29
5.1.2 Thermodynamische Daten	34
5.1.3 Bisherige Arbeiten zum Chemischen Transport im System FeS/MnS/ZnS	36
5.2 Chemische Transport von binären Sulfiden	37
5.2.1 Chemischer Transport von ZnS	37
5.2.2 Chemischer Transport von MnS	48
5.2.3 Chemischer Transport von FeS	50
5.2.4 Zusammenfassung zum Chemischen Transport der binären Systeme ZnS, MnS und FeS	51
5.3 Chemischer Transport im quasibinären System MnS/ZnS	52
5.3.1 Phasendiagramm	52
5.3.2 Transportversuche	53
5.3.3 Auswertung und Diskussion	56
5.4 Chemischer Transport im quasibinären System FeS/ZnS	63
5.4.1 Phasendiagramm	63
5.4.2 Transportversuche	64
5.4.3 Auswertung und Diskussion	67
5.5 Chemischer Transport im quasibinären System FeS/MnS	71
5.5.1 Phasendiagramm	71
5.5.2 Transportversuche	71
5.5.3 Auswertung und Diskussion	72
5.6 Chemischer Transport im quasiternären System FeS/MnS/ZnS	76
5.6.1 Phasendiagramm	76
5.6.2 Transportversuche	78
5.6.3 Auswertung und Diskussion	84
5.6.4 Zusammenfassung zum Chemischen Transport im quasiternären System FeS/MnS/ZnS	91

6 Chemischer Transport weiterer binärer und ternärer Chalkogenide	94
6.1 Chemischer Transport von Ag₂Se.....	94
6.1.1 Allgemeines zu Ag ₂ Se.....	94
6.1.2 Transportversuche.....	97
6.1.3 Auswertung und Diskussion.....	100
6.2 Chemischer Transport von Ag₂S.....	106
6.2.1 Allgemeines zu Ag ₂ S.....	106
6.2.2 Transportversuche.....	109
6.2.3 Auswertung und Diskussion.....	110
6.3 Chemischer Transport im System PdS/PtS.....	112
6.3.1 Allgemeines zu PdS und PtS.....	112
6.3.2 Transportversuche.....	114
6.3.3 Auswertung und Diskussion.....	118
7 Zusammenfassung und Ausblick	122
8 Anhang	125
8.1 Verwendete Chemikalien.....	125
8.2 Beispielprogramm der K_p -Methode.....	126
8.3 Ausgabedateien von CVTRANS.....	129
8.4 Ausgewählte Pulver-Diffraktogramme.....	138
8.5 Vergleich der experimentellen und berechneten Gitterparameter im System FeS/MnS/ZnS.....	141
8.6 Verzeichnis der benutzten Abkürzungen.....	143
8.7 Symbole häufig verwendeter physikalischer Größen.....	144

1 Einleitung und Zielsetzung

Der Chemische Transport ist eine gute Synthesemethode, um kristallines Material mit definierter Struktur und Zusammensetzung darzustellen.

Seit den 50er Jahren wird intensiv an der Züchtung von Kristallen mittels des Chemischen Transports gearbeitet. Grundlegend sind die Arbeiten von SCHÄFER [1] und NITSCHKE [2], die neben der präparativen Methode auch erste Modelle entwickelten. Diese Modelle beschreiben das Transportgeschehen. Dabei ist die Betrachtung der thermodynamischen Daten der beteiligten Stoffe und somit die thermodynamische Berechnung von Gleichgewichtslagen der Chemischen Transportreaktion von Bedeutung, da hiermit die sich abscheidenden Phasen bestimmt werden können. Mittels Diffusion/Konvektion läßt sich das Transportverhalten im Temperaturgradienten beschreiben.

Der Arbeitskreis BINNEWIES beschäftigt sich seit einigen Jahren mit dem Chemischen Transport von Mischphasen. Dabei soll neben dem Einfluß des Transportmittels und der Temperatur vor allem der Einfluß der Bodenkörperzusammensetzung auf die entstehenden Phasen und deren Zusammensetzung untersucht werden. Bisher wurden binäre und ternäre intermetallische und oxidische Mischphasen eingehend untersucht. GERIGHAUSEN [3] und NEDDERMANN [4] stellten intermetallische Phasen mit hohen Schmelzpunkten dar. Außerdem wurden intermetallische Phasen mit edelmetallhaltigen Komponenten (z. B. Pd) von DEICHSEL [5] sowie mit unedlen Metallen (z. B. Ga) (PLAGGENBORG [6]) und Halbmetallen (z. B. Si) (WIRRINGA [7]) mittels des Chemischen Transports gezüchtet. Bei den oxidischen Mischphasen wurden 3d-Elemente in ein oxidisches Wirtsgitter bestehend aus ZnO, Ga₂O₃, TiO₂ (LOCMELIS [8]) oder ZnGa₂O₄ (PATZKE [9]) eingebaut bzw. dotiert.

Diese Arbeit wendet sich den Chalkogeniden zu. Sulfide und Selenide haben interessante physikalisch-chemische Eigenschaften. Viele Chalkogenide der 1. Nebengruppe (Cu, Ag) sind Ionenleiter vom Typ des α -AgI und werden u. a. im Elektrodenmaterial eingesetzt [10]. Außerdem haben einige Chalkogenide halbleitende Eigenschaften. ZnS gehört zu den II-VI-Verbindungen, die Halbleitereigenschaften zeigen [11]. Dotiertes ZnS, z.B. ZnS:Cu,Al oder ZnS:Ag,Cl, wird aufgrund der Lumineszenzeigenschaften in Bildschirmen eingesetzt [12]. Bei α -Ag₂Se treten große Magnetowiderstands-Effekte auf [13]. Es wurden unterschiedliche Magnetowiderstands-Effekte (GMR, TMR, CMR) entdeckt, an denen zur Zeit intensiv geforscht wird. Der sogenannte „Gigantische Magnetowiderstands-Effekt“ (GMR) findet

schon jetzt Anwendung in der Technik, so wird er in Festplattenleseköpfen und verschiedenen Sensoren eingesetzt.

Einige binäre Chalkogenide haben schon die obengenannten Eigenschaften. Andere Eigenschaften, wie z.B. die Lumineszenz, entstehen erst durch die Dotierung von Elementen in ein sulfidisches Wirtsgitter.

In dieser Arbeit wird die Züchtung von binären, ternären und quarternären Chalkogeniden behandelt. Dabei sollen Untersuchungen zum Einfluß von Temperatur, Transportmittel und Ausgangsbodenkörperzusammensetzung auf die Entstehung von verschiedenen Phasen, Mischphasen und auf die Kristallgröße und den Kristallhabitus ermittelt werden. Es sollen spezielle Verfahren zur Kontrolle und Optimierung des Transportprozesses und des Kristallwachstums berücksichtigt werden.

Mittels der Transportwaage ist es möglich, Gewichtsveränderungen innerhalb einer Ampulle während des Chemischen Transportes zu verfolgen [14]. Daraus können Rückschlüsse auf die Transportraten und Abscheidungsfolge mehrerer Phasen gezogen werden. Zur Optimierung der Kristallgröße und des Kristallhabitus wurde das Pendelverfahren entwickelt [15]. In dieser Arbeit soll die Züchtung von Kristallen untersucht werden, insbesondere von Verbindungen mit geringen Transportraten oder ungünstigen Kristallisationseigenschaften.

Das System FeS/MnS/ZnS ist ein gutes Beispielsystem, um den Transport mehrerer Sulfide nebeneinander zu untersuchen. Die Phasendiagramme der quasibinären Systeme MnS/ZnS, FeS/ZnS und FeS/MnS sind bereits bekannt [16, 17, 18]. Es treten feste Lösungen [19] sowie Mischungslücken zwischen den verschiedenen Phasen auf. Außerdem kommen temperaturbedingte Phasenumwandlungen vor, z. B. Zinkblende-Typ nach Wurtzit-Typ. Ausgehend von diesen Gegebenheiten sollen anhand der binären Systeme ZnS, MnS und FeS die optimalen Transportparameter zur Züchtung von Einkristallen ermittelt werden. Anhand der drei quasibinären Systeme soll das Verhalten der Sulfide bei einem gemeinsamen Transport beobachtet werden. Anschließend sollen diese Ergebnisse auf das quasiternäre System FeS/MnS/ZnS übertragen werden. Bei diesem System soll ermittelt werden, welche Phasen sich mit dem Chemischen Transport abscheiden und wie die Stabilitätsfelder der einzelnen Phasen liegen.

α -Ag₂Se und α -Ag₂S haben ähnliche Kristallstrukturen und viele interessante physikalisch-chemische Eigenschaften, wie Ionenleitfähigkeit [20], Halbleitereigenschaften [21] und magnetische Eigenschaften [22]. Für richtungsabhängige Messungen der oben genannten

Eigenschaften werden große Einkristalle benötigt, z.B. um die bislang noch nicht geklärte Ursache der erstaunlich hohen Magnetowiderstands-Effekte [13] zu ergründen.

Das System PdS/PtS wurde bisher in der Literatur noch nicht behandelt. Es sollen Versuche mit unterschiedlichen Transportmitteln und Pendelexperimente zum Einsatz zu kommen, um deren Einfluß auf Kristallgröße und Kristallhabitus zu ermitteln.

Literatur zu Kapitel 1:

- [1] H. SCHÄFER, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim **1962**.
- [2] R. NITSCHKE, *Fortschr. Miner.* **1967**, 44, 231.
- [3] S. GERIGHAUSEN, *Dissertation*, Universität Hannover **1996**.
- [4] R. NEDDERMANN, *Dissertation*, Universität Hannover, **1997**.
- [5] J. DEICHSEL, *Dissertation*, Universität Hannover, **1998**.
- [6] T. PLAGGENBORG, *Dissertation*, Universität Hannover, **1999**.
- [7] J. WIRRINGA, *Dissertation*, Universität Hannover, **1999**.
- [8] S. LOCNELIS, *Dissertation*, Universität Hannover, **1998**.
- [9] G. R. PATZKE, *Dissertation*, Universität Hannover, **1999**.
- [10] L. SMART, E. MOORE, *Einführung in die Festkörperchemie*, Vieweg, Braunschweig **1997**.
- [11] A. WOLD, K. DWIGHT, *Solid State Chemistry – Synthesis, Structure, and Properties of Selected Oxides and Sulfides*, Chapman and Hall, New York **1993**.
- [12] T. JÜSTEL, H. NIKOL, C. RONDA, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3250.
- [13] G. BECK, persönliche Mitteilung.
- [14] V. PLIES, T. KOHLMANN, R. GRUEHN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 568, 62.
- [15] H. SCHOLZ, R. KLUCKOW, *Chem. Ing. Tech.* **1965**, 37, 1173.
- [16] C. SOMBUTHAWEE, S. B. BONSALE, F. A. HUMMEL, *J. Solid. State Chem.* **1978**, 25, 391.
- [17] G. KULLERUD, *Norsk Geol. T.* **1953**, 32, 61.
- [18] H. WENTRUP, *Technische Mitteilungen Krupp* **1937**, 5, 131.
- [19] G. R. PATZKE, M. BINNEWIES, *Chem. unserer Zeit* **1999**, 33, 33.
- [20] G. BECK, *Diplomarbeit*, Universität Hannover **1997**.
- [21] U. v. OEHSSEN, H. SCHMALZRIED, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1981**, 85, 7.
- [22] R. XU, A. HUSMANN, T. F. ROSENBAUM, M. L. SABOUNGI, J. E. ENDERBY, P. B. LITTLEWOOD, *Nature* **1997**, 390/6, 57.

2 Der Chemische Transport

Das Prinzip der chemischen Transportreaktion (CVT) beruht auf der Überführung eines bei Reaktionstemperatur schwerflüchtigen Stoffes A in ein gasförmiges Reaktionsprodukt C durch eine chemische Reaktion mit einem geeigneten gasförmigen Transportmittel B (Gl. 2-1). An anderer Stelle des Systems wird durch geänderte thermodynamische Bedingungen (Temperatur, Druck) diese Gasphase C unter Rückreaktion zersetzt und der schwerflüchtige Stoff A abgeschieden.



Abb. 2-1 zeigt den schematischen Aufbau einer Transportampulle. Im Quellenraum wird die feste Phase A (Quellenbodenkörper) entsprechend Gl. 2-1 gelöst und im Senkenraum als feste Phase A (Senkenbodenkörper) wieder abgeschieden. In jedem Reaktionsraum stehen Bodenkörper und Gasphase miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht. Da zwischen den Reaktionsräumen ein thermodynamisches Ungleichgewicht (Temperaturunterschied) herrscht, werden die Gasphasenspezies durch Diffusion und Konvektion vom Quellenraum zum Senkenraum transportiert. Der Konvektionsanteil kann durch niedrige Ampulleninnendrucke (1 mbar bis 3 bar) und eine horizontale Lage der Ampulle vernachlässigt werden [1].

Nach SCHÄFER [1] wird die höhere Temperatur mit T_2 und die tiefere Temperatur mit T_1 bezeichnet. In dieser Arbeit wird der eingesetzte Bodenkörper als Ausgangsbodenkörper bezeichnet (ABK), der sich während des Chemischen Transportes verändern kann und deshalb dann als Quellenbodenkörper (QBK) bezeichnet wird. Der sich auf der anderen Seite der Ampulle abgeschiedene Bodenkörper wird als Senkenbodenkörper (SBK) bezeichnet.

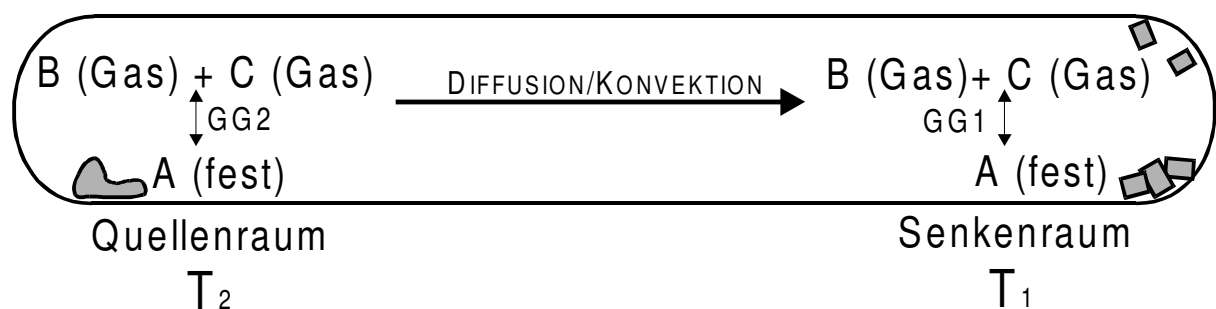


Abb. 2-1: Schematischer Aufbau einer Transportampulle.

2.1 Thermodynamische Grundlagen

Bodenkörper und Gasphase stehen gemäß Gl. 2-1 im Reaktionsraum (Quelle oder Senke) miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht. Bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes kann die Gleichgewichtslage im System über die Partialdrücke der Gasphasenspezies berechnet werden. Dabei gilt für die Gleichgewichtskonstante K_p :

$$K_p = \frac{p^j(C)}{p^k(B)} \quad (\text{Gl. 2-2})$$

Da im Quellenraum die Bildung des Produktes (Hinreaktion) und im Senkenraum dessen Zerfall (Rückreaktion) für den Chemischen Transport notwendig ist, darf keine extreme Gleichgewichtslage zugunsten des Eduktes oder des Produktes vorliegen. Im Idealfall gilt $K_p = 1$.

Bei Kenntnis der thermodynamischen Daten (ΔH_{298}^0 , S_{298}^0) der beteiligten Substanzen kann das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindliche System nach Gl. 2-3 berechnet werden.

$$\ln K_p = - \left(\frac{\Delta G^0}{RT} \right) = - \left(\frac{\Delta_R H^0}{RT} - \frac{\Delta_R S^0}{R} \right) \quad (\text{Gl. 2-3})$$

ΔG^0 freie Reaktionsenthalpie

$\Delta_R H^0$ Reaktionsenthalpie

$\Delta_R S^0$ Reaktionsentropie

Ist $\Delta_R H^0 > 0$, so muß der Quellenraum eine höhere Temperatur als der Senkenraum haben, es liegt ein endothermer Transport vor. Ein exothermer Transport ergibt sich, wenn $\Delta_R H^0 < 0$ ist, das heißt der Quellenbodenkörper liegt in der kälteren Seite. Bei $\Delta_R H^0 = 0$ ist kein Transport möglich.

2.2 Die Transportrate

Wird der Teilchenfluß in Form von Diffusion zwischen Quellen- und Senkenraum als geschwindigkeitsbestimmender Schritt des Chemischen Transports angenommen, kann dies mittels des 1. FICK'schen Gesetzes beschrieben werden. SCHÄFER [1] entwickelte eine Formel, mit der der Stoffmengentransport in Abhängigkeit von den Transportparametern beschrieben werden kann (Gl. 2-4). Hierbei berücksichtigte er auch die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Dadurch wird ein Zusammenhang zwischen der Partialdruckdifferenz und der abgeschiedenen Stoffmenge pro Zeiteinheit hergestellt. Damit läßt sich unter Kenntnis der Transportparameter die Transportrate berechnen.

$$\dot{n}_A = \frac{n_A}{t} = \frac{i}{j} \cdot \frac{\Delta P_C}{\Sigma P} \cdot \frac{T^{0,8}}{s} \cdot q \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \quad (\text{Gl. 2-4})$$

\dot{n}_A	Transportrate [mol/h]
n_A	Stoffmenge des transportierten Bodenkörpers [mol]
i, j	stöchiometrische Koeffizienten der Reaktionsgleichung
ΔP_C	Differenz der Gleichgewichtsdrücke [bar]
ΣP	Gesamtdruck im Reaktionsraum [bar]
T	mittlere Temperatur der Diffusionsstrecke [K]
q	Querschnitt der Diffusionsstrecke [cm ²]
t	Versuchsdauer [h]
s	Länge der Diffusionsstrecke [cm]

Die Transportrate ist definiert als die Stoffmenge des transportierten Bodenkörpers pro Versuchsdauer und wird in mol/h oder mg/h angegeben.

2.3 Die Löslichkeit

In einem System mit verschiedenen Gasphasenspezies und somit konkurrierenden Gleichgewichten kann der Chemische Transport nicht mehr wie in Gl. 2-4 über die Änderung eines Partialdruckes beschrieben werden. Daher wurde von SCHÄFER [2] die Löslichkeit λ eingeführt. Sie ist festgelegt als Quotient aus der insgesamt in der Gasphase befindlichen Bodenkörpermenge und der Gesamtmenge des Transportmittels (Gl. 2-5).

$$\lambda \equiv \frac{\text{Bodenkörpermenge } A}{\text{Lösemittelmenge } LM} \quad (\text{Gl. 2-5})$$

Die Löslichkeit gibt den aus thermodynamischen Überlegungen gelösten Anteil des Bodenkörpers in der Gasphase wieder und ist druck- und temperaturabhängig.

Wird ein sulfidischer Bodenkörper $AS_{(s)}$ und ein Transportmittel $X_{2(g)}$ eingesetzt, können folgende Gasphasenspezies entstehen: AX_2 , A_2X_4 , X , X_2 , S , S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 , S_8 . Dann ergibt sich die Löslichkeit λ nach Schäfer im isothermen und isochoren System zu:

$$\begin{aligned} \lambda_{AS} &= \frac{\Sigma p(AS)}{\Sigma p(LM)} & (\text{Gl. 2-6}) \\ &= \frac{p(AX_2) + 2 \cdot p(A_2X_4) + p(S) + 2 \cdot p(S_2) + 3 \cdot p(S_3) + 4 \cdot p(S_4) + 5 \cdot p(S_5) + 6 \cdot p(S_6) + 7 \cdot p(S_7) + 8 \cdot p(S_8)}{p(X_2) + \frac{1}{2} p(X) + p(AX_2) + 2 \cdot p(A_2X_4)} \end{aligned}$$

In einer Transportampulle mit dem Temperaturgradienten $T_2 > T_1$ ergibt sich für die Löslichkeiten der Quelle und der Senke :

$$\lambda_{\text{Quelle}} > \lambda_{\text{Senke}} \text{ und } \Delta\lambda = \lambda(T_2) - \lambda(T_1) > 0.$$

Dies ist definitionsgemäß ein endothermer Transport.

Ein exothermer Transport ist möglich bei:

$$\lambda_{\text{Quelle}} > \lambda_{\text{Senke}} \text{ und } \Delta\lambda = \lambda(T_2) - \lambda(T_1) < 0.$$

Bei $\Delta\lambda = \lambda(T_2) - \lambda(T_1) = 0$ ist kein Transport möglich.

Bei der Definition der Löslichkeit bei einem gemeinsamen Transport von zwei oder mehreren Sulfiden muß berücksichtigt werden, daß die Schwefelspezies aus verschiedenen Sulfiden entstehen. Betrachtet man den gemeinsamen Transport von $AS_{(s)}$ und $BS_{(s)}$ mit dem Transportmittel $X_{2(g)}$, so werden die Löslichkeiten folgendermaßen definiert:

$$\lambda_{AS} = \frac{\Sigma p(A) + \Sigma p(S_I)}{\Sigma p(X)} \quad (AS_I + X_2 \rightarrow AX_2 + S_I) \quad (\text{Gl. 2-7})$$

und

$$\lambda_{BS} = \frac{\Sigma p(B) + \Sigma p(S_{II})}{\Sigma p(X)} \quad (BS_{II} + X_2 \rightarrow BX_2 + S_{II}) \quad (\text{Gl. 2-8})$$

$\Sigma p(A)$ gewichtete Summe der Partialdrücke aller Verbindungen mit A

$\Sigma p(S_I)$ gewichtete Summe der Partialdrücke aller Schwefelspezies aus dem Transport von AS

$\Sigma p(B)$ gewichtete Summe der Partialdrücke aller Verbindungen mit B

$\Sigma p(S_{II})$ gewichtete Summe der Partialdrücke aller Schwefelspezies aus dem Transport von BS

$\Sigma p(X)$ gewichtete Summe der Partialdrücke aller Verbindungen mit X

Da aber bei der thermodynamischen Berechnung nicht zwischen der Herkunft der einzelnen Schwefelspezies unterschieden werden kann, wird bei der Berechnung der Löslichkeit anstatt $\Sigma p(A) + \Sigma p(S_I)$ im Zähler von Gl. 2-7 $2 \cdot \Sigma p(A)$ verwendet. Dieses ergibt sich aus der 1:1 Stöchiometrie des Bodenkörpers $AS_{(s)}$, bei dem pro Formeleinheit AS gleiche Teile A und S entstehen ($\Sigma p(A) = \Sigma p(S_I)$). Somit werden die Löslichkeiten für den gemeinsamen Transport von AS und BS folgendermaßen definiert:

$$\lambda_{AS} = \frac{2 \cdot \Sigma p(A)}{\Sigma p(X)} \quad (\text{Gl. 2-9})$$

$$\lambda_{BS} = \frac{2 \cdot \Sigma p(B)}{\Sigma p(X)} \quad (\text{Gl. 2-10})$$

2.4 Das Transportmittel

Das Transportmittel hat entsprechend Gl. 2-1 entscheidenden Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts, so daß bei der Wahl des Transportmittels einige Kriterien beachtet werden müssen:

1. Das mit dem Transportmittel gebildete Produkt muß eine genügend hohe Flüchtigkeit besitzen, um in die Gasphase übergehen zu können.
2. Die gebildete Gasphasenspezies darf keine zu hohe Stabilität besitzen. Das Gleichgewicht der chemischen Transportreaktion (Gl. 2-1) darf demnach nicht stark zu der Edukt- oder Produktseite verschoben sein, da ein nennenswerter Transport nur in der Nähe des Gleichgewichts zu erwarten ist.
3. Die evtl. vorliegenden Oxidations- oder Reduktionseigenschaften des Transportmittels sind zu berücksichtigen.
4. Die Transportrichtung (endotherm oder exotherm) kann durch das Transportmittel beeinflußt werden.

Die am häufigsten genutzten Transportmittel sind die Halogene und die Halogenwasserstoffe. Daneben werden noch einige Halogenide wie NH_4Cl , TeCl_4 , HgBr_2 eingesetzt, aber auch Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Komplexbildner wie AlCl_3 finden Anwendung beim Chemischen Transport.

2.5 Thermodynamische Modellrechnungen

Mittels thermodynamischer Modellrechnungen ist es möglich, eine chemische Transportreaktion theoretisch zu beschreiben. Es gibt zwei verschiedene Methoden der Modellrechnung: die K_p -Methode und die GMin-Methode. Beide Methoden gehen von einem geschlossenen System mit konstanten Stoffmengen aus. Die Ergebnisse dieser Modellrechnungen liefern Voraussagen zu den Transportbedingungen (T_1 , T_2 , ΔT) und Transportraten. Bei der GMin-Methode wird zusätzlich vorausgesagt, welche festen Phasen im Senkenraum abgeschieden werden.

2.5.1 K_p -Methode

Bei der K_p -Methode wird der Reaktionsraum mit ABK und Transportmittel betrachtet, welcher als ein isothermes System angenommen wird, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Hierfür werden die Partialdrücke der Gasphasenspezies über dem Bodenkörper berechnet und damit die Löslichkeit bestimmt. Durch Berechnungen für verschiedene Temperaturen können Partialdruckkurven der Gasphasenspezies und Löslichkeitskurven als Funktion der Temperatur erstellt werden. Durch die Änderung der Partialdrücke mit der Temperatur können Aussagen über die Transporttemperatur und -richtung gemacht werden. Somit beschreibt die K_p -Methode nicht den Transportvorgang sondern den Gleichgewichtsraum bei unterschiedlichen Temperaturen. Kinetische Aspekte bleiben unberücksichtigt.

Ein System mit dem Bodenkörper $AS_{(s)}$, dem Transportmittel $X_{2(g)}$ und den Gasphasenspezies $AX_{2(g)}$, $A_2X_{4(g)}$ und $S_{2(g)}$ kann durch die Gleichgewichte Gl. 2-11 und Gl. 2-12 und deren Massenwirkungsausdrücke Gl. 2-13 und Gl. 2-14 beschrieben werden.



$$K_{p1} = \frac{p(\text{AX}_2) \cdot p(\text{S}_2)^{1/2}}{a(\text{AS}) \cdot p(\text{X}_2)} \quad (\text{Gl. 2-13})$$

$$K_{p2} = \frac{p(\text{A}_2\text{X}_4)}{p(\text{AX}_2)^2} \quad (\text{Gl. 2-14})$$

Die Aktivität des reinen Feststoffes AS ist eins ($a = 1$).

Die mathematische Berechnung erfolgt über ein Gleichungssystem mit zwei unabhängigen Gleichungen und vier Unbekannten. Um das Gleichungssystem lösen zu können, bedarf es zweier weiterer unabhängiger Gleichungen. Ausgehend davon, daß in einem abgeschlossenen System die gesamte Stoffmenge in der Gasphase konstant bleibt, ist es möglich, zwei Stoffmengenbilanzen Θ_1 und Θ_2 bezogen auf die Gasphase aufzustellen (Gl. 2-15 und Gl. 2-16). Die Faktoren vor den Partialdrücken entstehen daher, daß z.B. 2 Mol AX_2 für die Bildung von 1 Mol A_2X_4 benötigt werden. Dies führt zur iterativen Lösung.

$$\Theta_1(\text{X}_2) = p(\text{AX}_2) + 2 \cdot p(\text{A}_2\text{X}_4) + \frac{1}{2} p(\text{X}) + p(\text{X}_2) \quad (\text{Gl. 2-15})$$

$$\Theta_2(\text{A}) = p(\text{AX}_2) + 2 \cdot p(\text{A}_2\text{X}_4) \quad (\text{Gl. 2-16})$$

Unter Berücksichtigung der 1:1 Stöchiometrie von AS_(s) folgt, daß $\Sigma p(\text{A}) = \Sigma p(\text{S})$ ist. Demnach ist:

$$\begin{aligned} \Theta_2(\text{A}) &= p(\text{AX}_2) + 2 \cdot p(\text{A}_2\text{X}_4) \\ &= p(\text{S}) + 2 \cdot p(\text{S}_2) + 3 \cdot p(\text{S}_3) + 4 \cdot p(\text{S}_4) + 5 \cdot p(\text{S}_5) + 6 \cdot p(\text{S}_6) + 7 \cdot p(\text{S}_7) + 8 \cdot p(\text{S}_8) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 2-17})$$

Diese Stoffmengenbilanzen sind zwei weitere unabhängige Gleichungen, so daß nun ein Gleichungssystem mit gleicher Anzahl von Gleichungen und Unbekannten vorliegt. Damit ist es lösbar und die Partialdrücke aller Gasphasenspezies können iterativ berechnet werden. Dies geschieht über ein Computerprogramm wie in BINNEWIES [3] beschrieben. Ein möglicher Programmablauf zur Berechnung der Partialdrücke bei einer gegebenen Temperatur ist als Flußdiagramm in Abb. 2-2 dargestellt.

Das Programm beginnt mit der Zuweisung der Programmvariablen (Temperatur, Ampullenvolumen, Transportmittelmengende, Aktivitäten, K , ΔH , ΔS für die gegebene Temperatur). Nach Festlegung der Iterationsstartwerte werden die Partialdrücke errechnet und

die Stoffmengenbilanzen Θ_1 , Θ_2 aufgestellt. Im folgenden Programmschritt wird die Genauigkeit der Stoffmengenbilanzen geprüft und entweder die Iterationsvariablen verändert und die Schleife damit neu durchlaufen oder das Ergebnis ausgegeben.

Mit neuen Startwerten für die Temperatur, K , ΔH und ΔS kann das Programm erneut gestartet werden.

Im Anhang (Kap. 8.2) ist ein Beispiel-Programm aufgeführt, in dem durch eine weitere Schleife die Partialdrücke bei unterschiedlichen Temperaturen berechnet werden. Dabei wird die Temperaturabhängigkeit von K , ΔH und ΔS über die c_p -Funktionen (Gl. 2-18, Gl. 2-19, Gl. 2-20, Gl. 2-21) berechnet.

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^T c_p dT \quad (\text{Gl. 2-18})$$

$$S^0_T = S^0_{298} + \int_{298}^T c_p \frac{dT}{T} \quad (\text{Gl. 2-19})$$

$$\int_{298}^T c_p dT = a \cdot [T - 298] + b \cdot [\frac{1}{2} \cdot 10^{-3} (T^2 - 298^2)] + c \cdot [10^5 (298^{-1} - T^{-1})] \quad (\text{Gl. 2-20})$$

$$\int_{298}^T c_p \frac{dT}{T} = a \cdot \ln \frac{T}{298} + b \cdot 10^{-3} (T - 298) + c \cdot \frac{1}{2} \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{T^2} \right) \quad (\text{Gl. 2-21})$$

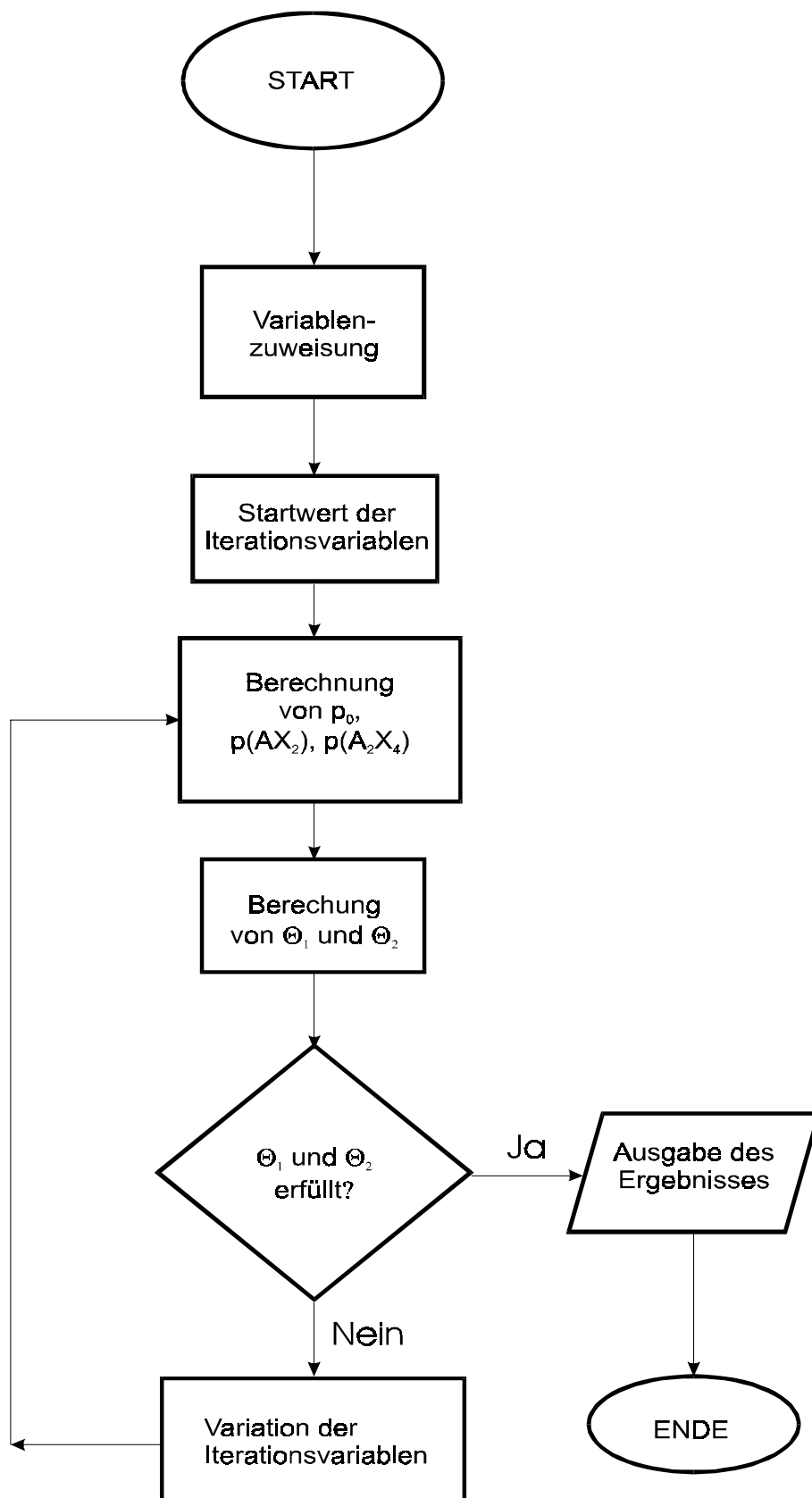


Abb. 2-2: Flußdiagramm für die Berechnung der Partialdrücke der Gasphasenspezies eines Systems.

2.5.2 GMin-Methode (CVTRANS)

Die GMin-Methode beruht auf der Minimierung der freien Enthalpie des Gesamtsystems und wird im Programm CVTRANS [4] angewendet, welches aus dem Programm EPCBN [5, 6] entwickelt wurde. In dem Programm CVTRANS wird auch ein nichtstationärer Transport nach dem Kooperativen Transportmodell [7] berücksichtigt, bei dem sich die während des Transportprozesses in der Zusammensetzung verändernden Bodenkörper betrachtet werden. Außerdem wird das Transportgeschehen auf Quellen- und Senkenseite getrennt betrachtet. Es wird vorausgesagt, ob bei den vorgegebenen Bedingungen ein Transport möglich ist und wie hoch die Transportrate der abgeschiedenen Phasen sein wird. Dazu müssen in das Programm die thermodynamischen Daten der beteiligten Phasen (falls vorhanden auch Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien), die Ampullengröße (Länge und Querschnittsfläche, Volumen), die eingesetzten Stoffmengen und die Transportparameter (stationär/instationär, T_1 und T_2 , Diffusionskoeffizient, Anfangsdruck) eingegeben werden. Der Programmablauf von CVTRANS ist in KOHLMANN [8] dargestellt. Nach Beendigung der Iteration erhält man eine Ergebnisdatei, wie sie in Anhang (Kap. 8.3) dargestellt ist.

Für thermodynamische Berechnungen mit CVTRANS in dieser Arbeit wurden folgende Standardparameter verwendet:

- Diffusionskoeffizient = $0,025 \text{ cm}^2/\text{s}$ [9]
- Transportstrecke = 20 cm
- Anfangsdruck = 0,1 atm

Literatur zu Kapitel 2:

- [1] H. SCHÄFER, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim **1962**.
- [2] H. SCHÄFER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 400, 242.
- [3] M. BINNEWIES, *Chemische Gleichgewichte*, Verlag Chemie, Weinheim **1996**.
- [4] R. GRUEHN, R. GLAUM, O. TRAPPE, *Computerprogramm CVTrans*, Universität Gießen **1997**.
- [5] B. I. NOLÄNG, M. W. RICHARDSON, *J. Cryst. Growth* **1976**, 34, 198.
- [6] B. I. NOLÄNG, M. W. RICHARDSON, *J. Cryst. Growth* **1976**, 34, 205.
- [7] R. GRUEHN, H. J. SCHWEIZER, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 80.
- [8] A. KOHLMANN, *Diplomarbeit*, Universität Hannover **1998**.
- [9] H. OPPERMAN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 359, 51.

3 Allgemeine Versuchsdurchführung

Die Transportexperimente dieser Arbeit wurden alle in geschlossenen Quarzampullen durchgeführt. Der Chemische Transport fand in Zwei-Zonen-Öfen statt, in die die Ampullen eingeführt wurden. Für einige Experimente wurden spezielle Öfen oder Vorrichtungen wie der Pendelofen oder die Transportwaage verwendet. Die verwendeten Chemikalien sind im Anhang (Kap. 8.1) aufgeführt.

3.1 Herstellung der Transportampullen

Die mit einem Schliff versehenen Ampullen aus Quarzglas wurden vor Eingabe der Substanzen gründlich gewaschen und anschließend mindestens zwölf Stunden im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet. Mittels eines Trichters wurden die reinen Metalle in die Ampullen eingefüllt. Diese wurden dann unter Vakuum vorsichtig mit einem Gebläsebrenner ausgeheizt, um an den Quarzwandungen anhaftendes Wasser zu entfernen [1]. Nach dem Abkühlen wurden die Ampullen mit Argon befüllt und durch einen Stöpsel geschlossen. Schwefel (bzw. Selen) wurde eingewogen und mittels eines Trichters eingefüllt. Bei Verwendung von Iod als Transportmittel wurde die entsprechende Menge eingewogen und in die Ampulle über einen Trichter eingefüllt. Das Transportmittel Brom wurde über einen Hahn aus einer Kapillare zugegeben, nachdem die Ampulle evakuiert und das Argon entfernt war. Cl₂-Gas wurde vor dem Einkondensieren in die Transportampulle durch eine Trocknungsapparatur aus SICAPENT und konzentrierter Schwefelsäure geleitet und mit definierten Volumen und Druckmeßgerät einkondensiert. Das Transportmittel wurde in der an die Vakuumapparatur angeschlossenen Ampulle mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Das Vakuum in der Transportampulle betrug 10⁻⁵ mbar. Anschließend erfolgte das Abschmelzen der Transportampulle mit einem Gebläsebrenner.

Wenn nicht anders angegeben, wurden folgende Standardampullen verwendet:

- Quarzglasampullen (Quarz: Firma HERAEUS): Innendurchmesser 16 mm, Wandstärke ca. 1 mm, Länge ca. 20 cm, Volumen ca. 40 ml
- Transportmittelmenge wurde so gewählt, daß der Ampulleninnendruck bei mittlerer Transporttemperatur 1 bar beträgt.
- Bodenkörpermenge (ABK): 2 g

3.2 Der Transportprozeß

Alle Transportexperimente fanden in einem Zwei-Zonen-Ofen statt, der aus zwei unabhängig voneinander regulierbaren Heizwicklungen aus Kanthaldraht besteht. Die Steuerung erfolgte über EURO THERM-Regler. Die Temperaturmessung wurde mit Pt/Rh-Pt-Thermoelementen vorgenommen.

Die Transportampullen wurden mittig und waagrecht in den Zwei-Zonen-Ofen eingeführt und die Thermoelemente an deren Enden platziert. Eine schematische Darstellung der Transportanordnung ist in Abb. 3-1 dargestellt.

Bei einem Kurzstreckentransport wird von unten nach oben in kurzen, dicken Ampullen (Innendurchmesser 30 mm, Länge 10 cm) transportiert. Hierzu wird ein Zwei-Zonen-Ofen benötigt, bei dem die Heizzonen übereinander angeordnet sind (Abb. 3-2).

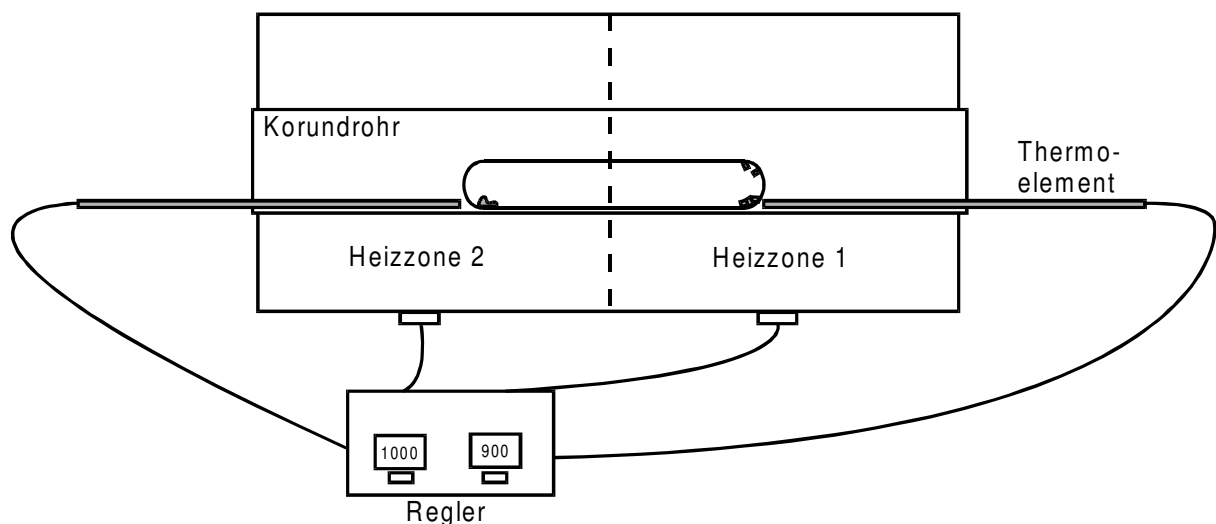


Abb. 3-1: Schematische Darstellung der Transportanordnung eines Zwei-Zonen-Ofens.

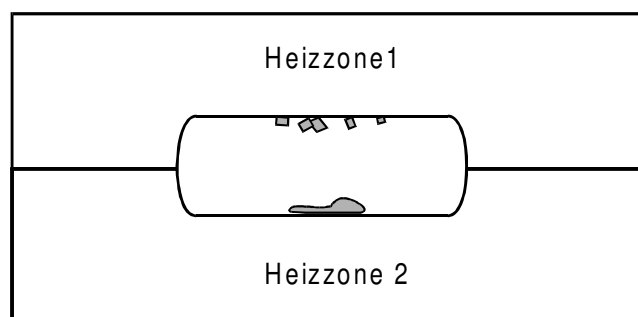


Abb. 3-2: Zwei-Zonen-Ofen für Kurzstreckentransport.

Die Ampullen wurden vor dem eigentlichen Transport bei 450°C 1 bis 2 Tage getempert, damit sich die Sulfide (bzw. Selenide) bildeten. Danach wurde ein Transport mit umgekehrten Temperaturgradienten (Klartransport) durchgeführt (1 bis 2 Tage), um die Wandung der Quarzampulle von Kristallkeimen auf der Senkenbodenkörperseite zu befreien. Anschließend wurde der Chemische Transport durchgeführt, meist mit einer Dauer von 2 bis 10 Tagen. Zur Beendigung des Versuches wurde zuerst die Quellenseite abgekühlt, damit sich die Gasphase an dieser Seite niederschlägt.

3.2.1 Die Transportwaage

Die Transportwaage ist eine Meßanordnung, mit der der zeitliche Verlauf von Transportexperimenten verfolgt werden kann. Dabei wird die Gewichtsänderung über eine Waage mittels eines Rechners aufgezeichnet und graphisch dargestellt, so daß man online den Transportvorgang verfolgen kann. Der schematische Aufbau der Meßanordnung ist in Abb. 3-3 dargestellt. Der Aufbau und das Meßprinzip der Transportwaage wurde von PLIES et al. [2] entwickelt.

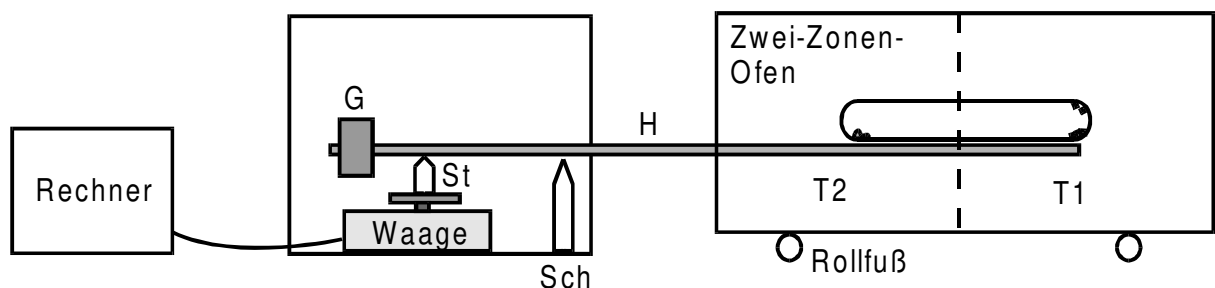


Abb. 3-3: Schematische Anordnung der Transportwaage (St: Stempel, Sch: Schneide, H: Hebel, G: Gegengewicht).

Bei der in dieser Arbeit benutzten Transportwaage ist der Hebel aus zwei Korundstäben, auf dem die Transportampulle aufliegt. Der Hebel verläuft über eine Schneide (aus Stahl) und drückt durch ein Gegengewicht mittels eines Stempels (aus Messing) auf eine elektronische Waage. Dabei muß der Hebel eine möglichst geringe Auflagekraft haben. Die Waage ist über einen seriellen Datenausgang mit einem Rechner verbunden. Während des Transportprozesses liegt die Ampulle auf dem Hebel, der freischwebend in den Ofen ragt.

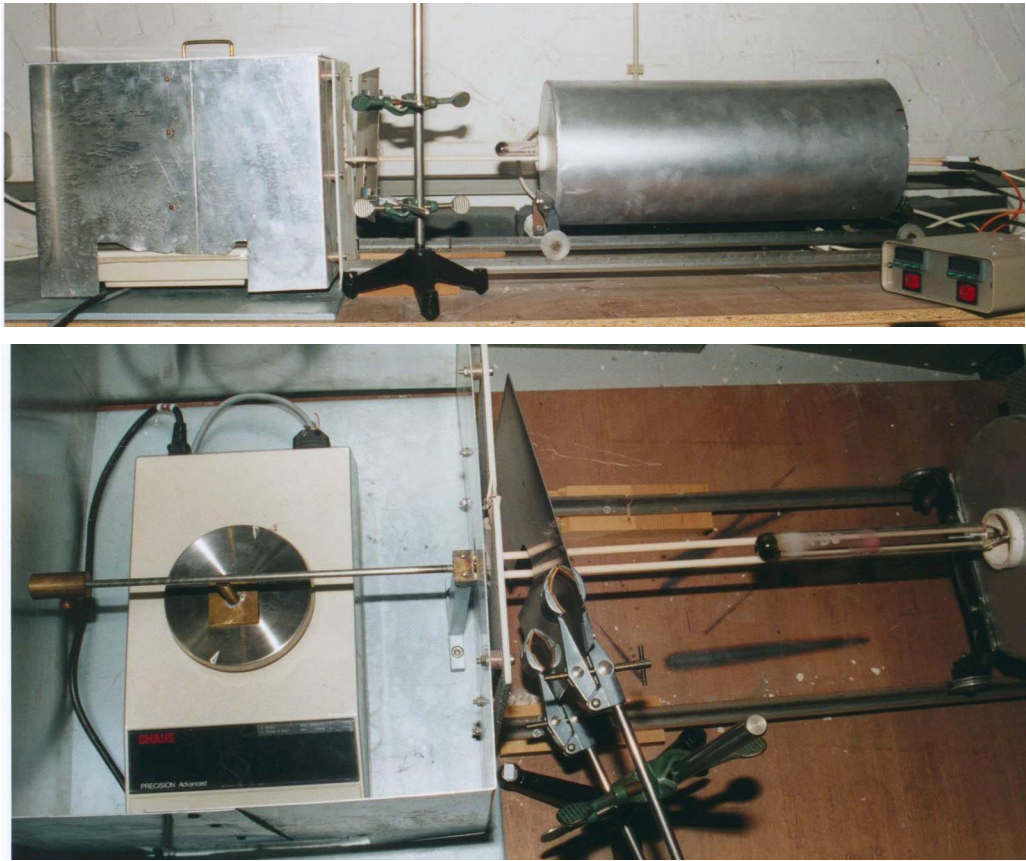


Abb. 3-4: Transportwaage in Seitenansicht (oben) und Aufsicht (unten).

Nach PLIES et al. [2] führt bei dieser Versuchsanordnung eine Verlagerung der Masse m_1 innerhalb der Transportampulle längs der Transportstrecke Δs zur Änderung des Auflagegewichts m_2 an der Waage. Die Größe der meßbaren Gewichtsänderung ist abhängig von der Länge des waageseitigen Hebelarms l (= Schneide-Stempel-Abstand). Es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$m_2 = \frac{m_1 \cdot \Delta s}{l} \quad (\text{Gl. 3-1})$$

Der Quotient $\frac{\Delta s}{l}$ sollte ungefähr eins sein, das heißt das Δs und l ungefähr gleich groß sein sollten. Dann lassen sich Transportraten aufzeichnen, die größer oder gleich 1 mg/h sind.

Bei der Versuchsdurchführung eines Transportwaageexperimentes wurde folgendermaßen vorgegangen:

1. Die Transportampulle wurde auf den Hebelarm gelegt. Die Auflagekraft des Hebelarms auf die Waage wurde so gewählt, daß diese zwischen 5 und 15 g lag. Der Stempel-Schneide-Abstand wurde ausgemessen.
2. Der Ofen wurde über die Transportwaage gefahren. Es wurde kontrolliert, daß der Hebelarm samt Ampulle frei schwebt.
3. Der Ofen wurde hoch geheizt, dabei wurde wie gewöhnlich zuerst ein Klartransport durchgeführt.
4. Das Computerprogramm zur Aufzeichnung der Waagemeßdaten wurde gestartet. Dabei wurde angegeben, mit welchen Zeitabständen ein Meßwert aufgezeichnet werden sollte. In der Regel wurde alle 1 bis 3 Minuten ein Meßwert aufgenommen.
5. Der Klartransport wurde solange durchgeführt, bis keine Gewichtsänderungen mehr registriert wurden.
6. Der Ofen wurde zuerst auf beiden Seiten auf die mittlere Transporttemperatur gestellt. Nach Einstellung dieser Temperatur wurde der Transportgradient eingestellt. Bei Erreichen der Transporttemperaturen wurde der Nullwert am Computer gesetzt.
7. Beim Transportexperiment sind die Meßdaten online am Bildschirm zu erkennen.
8. Der Transportversuch wurde meist beendet, wenn über einen längeren Zeitraum (mindestens 1 Tag) keine wesentlichen Gewichtsänderungen mehr erkennbar sind.
9. Nach dem Abkühlen der Ampulle wurde die Transportstrecke ausgemessen. Außerdem wurde die transportierte Menge ermittelt.
10. Die Meßwerte wurden mittels Gl. 3-1 korrigiert und die transportierte Menge m_1 gegen die Transportdauer (in h) graphisch aufgetragen. Aus der Steigungen dieser Kurven lassen sich die Transportraten berechnen.

Wichtig ist bei Transportwaageexperimenten folgendes:

- Vermeidung von Erschütterungen, Luftzug etc.
- Ausschluß von Waagendrift durch Blindversuche mit Leerampullen. Durch Spannungsschwankungen des Stromkreises kann es zu einer Waagendrift kommen, so daß mittels Spannungsreglern dieses unterbunden werden muß.
- Temperaturschwankungen im Ofen möglichst klein halten, z. B. durch Abdichten der Ofenausgänge durch Schutzschilder (Hebelarmseite) und Steinwolle.

3.2.2 Der Pendelofen

Mit dem normalen stationären Verfahren lassen sich nur große Einkristalle züchten, wenn die Keimbildungswahrscheinlichkeit klein gegenüber der Wachstumsgeschwindigkeit ist. Die Pendelofenmethode zum Chemischen Transport wurde von SCHÄFER [3] und SCHOLZ [4] entwickelt. Das Prinzip beruht auf der Variierung der Temperatur während des Chemischen Transports, wodurch die Keimzahl herabgesetzt werden kann und größere Einkristalle gebildet werden können. Ideal wäre es, zuerst außerhalb des OSTWALD-MIERS-Bereichs Kristallkeime entstehen zu lassen und dann im OSTWALD-MIERS-Bereich diese Keime zu großen Einkristallen wachsen zu lassen, da hier die spontane Keimbildung gehemmt ist. Das Problem ist, daß der OSTWALD-MIERS-Bereich bei vielen Substanzen sehr klein ist. Dies führt beim Kristallwachstum zur Entstehung von vielen kleinen Kristallen.

Es gibt viele verschiedene Verfahren, die Temperatur zu variieren:

Verfahren 1: Die Temperatur an QBK-Seite und SBK-Seite wird geändert, so daß die Transportrichtung alterniert. Dadurch kommt es im Senkenraum zu einem Wechsel von Kristallwachstum und -auflösung.

Verfahren 2: Nur die Temperatur der SBK-Seite wird variiert. Hierbei kann die Temperatur des Senkenraums die des Quellenraums kurzfristig übersteigen, so daß es zur Kristallauflösung im Senkenraum kommt. Oder die Temperatur des Senkenraums pendelt um einen Wert unterhalb der Quellenraum-Temperatur.

Verfahren 3: Die Temperatur der QBK-Seite wird gleichmäßig verändert, so daß der Temperaturgradient gleichmäßig wächst. Dies hat zur Folge, daß sich bei einem niedrigen Temperaturgradienten nur wenige Kristalle bilden, die bei einem größeren Temperaturgradienten zu großen Einkristallen wachsen.

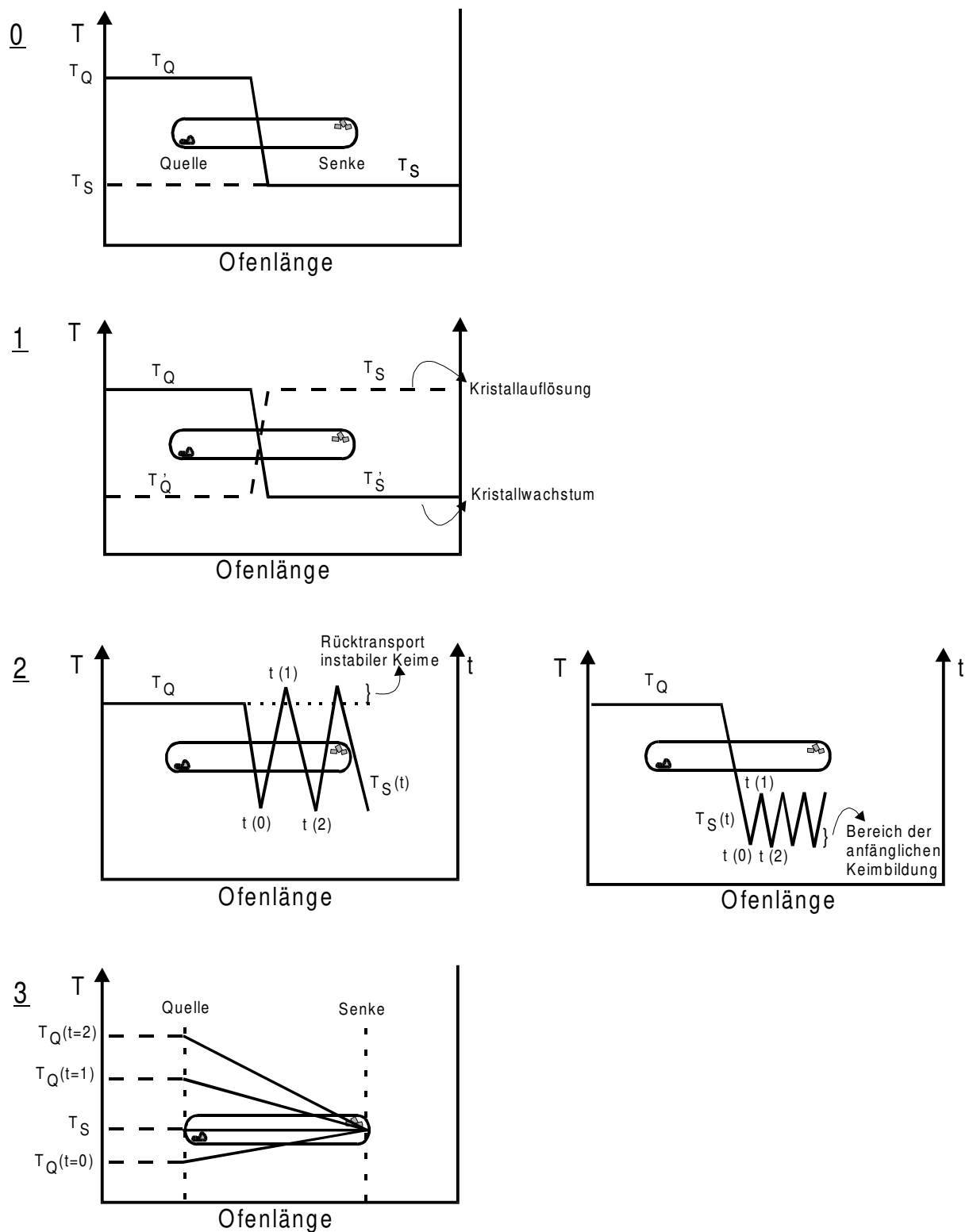


Abb. 3-5: Die verschiedenen Pendelverfahren: 0 (normales stationäres Verfahren), Verfahren 1 (Temperaturgradient alternierend), Verfahren 2 (Senktemperatur wird zeitlich variiert), Verfahren 3 (Quelle erhöht kontinuierlich Temperatur).

SCHOLZ und KLUCKOW [5, 6] züchteten u. a. nach Verfahren 1 große Fe_2O_3 -Einkristalle. Schichtförmige Sulfide wie SnS_2 oder GaSe wurden von AL-ALAMY und BALCHIN [7] nach dem Verfahren 2 gezüchtet. Dabei wurden verschiedene Zeit-Temperatur-Profile ausprobiert, wobei die Quellenseite konstant gehalten und die Senkenseite variiert wurde. Die Einkristallgröße wurde bis zum Fünffachen gesteigert. NEELS et al. [8] stellten bei der Züchtung von SbSI -Einkristallen fest, daß es wesentlich vorteilhafter ist, die Temperatur der SBK-Seite nicht über die Temperatur der QBK-Seite zu erhöhen, wodurch die Experimentdauer kürzer ist. Außerdem erfolgt beim Pendeln um den optimalen Wert ab einer gewissen Keimzahl und Keimgröße keine weitere Keimbildung mehr.

PAORICI et al. [9] züchteten mit dem Verfahren 3 Sulfide wie CuGaS_2 oder AgIn_5S_8 . Dabei wurde die QBK-Seite gleichmäßig um 0,3 bis 0,5 °C pro Stunde erhöht, während die SBK-Seite bei konstanter Temperatur blieb. Die Einkristalle nach diesem Verfahren waren um das Zwei- bis Dreifache größer als nach dem stationären Verfahren.

Die Pendelofenexperimente dieser Arbeit sind mit normalen Zwei-Zonen-Öfen durchgeführt worden, die an Regler EURO THERM 900 EPC angeschlossen sind (Abb. 3-6). Diese Regler können über einen Computer mittels des Programmes IPS angesteuert werden. In diesem Programm können Steuerprogramme erstellt werden. Es können Rampen, Sprünge, Haltezeiten programmiert werden, sowie Subprogramme, mit denen man einen bestimmten Programmablauf mehrmals wiederholen kann.



Abb. 3-6: Pendelofen: Zwei-Zonen-Öfen mit computergesteuerten Reglern.

3.3 Nachbehandlung

Die Transportampullen werden mit einem Quarzschneider mittig angeritzt und danach aufgebrochen. Der Senkenbodenkörper wurde gewogen und anschließend mit Aceton im Ultraschallbad gewaschen, dann getrocknet und wie der Quellenbodenkörper in Gläschen verwahrt.

Literatur zu Kapitel 3:

- [1] G. SCHMIDT, R. GRUEHN, *J. Cryst. Growth* **1982**, 57, 585.
- [2] V. PLIES, T. KOHLMANN, R. GRUEHN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 568, 62.
- [3] H. SCHÄFER, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim **1962**.
- [4] H. SCHOLZ, R. KLUCKOW, *Chem. Ing. Tech.* **1965**, 37, 1173.
- [5] H. SCHOLZ, R. KLUCKOW, *Crystal Growth*, Pergamon Press, Oxford **1967**.
- [6] H. SCHOLZ, *Philips Tech. Rundschau* **1967**, 7, 220.
- [7] F. A. S. AL-ALAMY, A. A. BALCHIN, *J. Cryst. Growth* **1977**, 39, 275.
- [8] H. NEELS, W. SCHMITZ, R. RÖSSNER, W. TOPP, *Kristall u. Technik* **1971**, 6, 225.
- [9] C. PAORICI, L. ZANOTTI, G. ZUCCALLI, *J. Cryst. Growth* **1978**, 43, 705.

4 Analytische Methoden

4.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Mittels der Röntgen-Pulverdiffraktometrie kann eine qualitative Phasenanalyse der Proben durchgeführt werden. Außerdem können mit diesem Verfahren die Gitterkonstanten der einzelnen kristallinen Phasen bestimmt werden.

Das Prinzip der Pulverdiffraktometrie beruht auf der BRAGGSchen Gleichung:

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \vartheta \quad (\text{Gl. 4-1})$$

Routinemäßig wurden alle Proben dieser Arbeit, soweit die Menge ausreichte, mit einem Pulverdiffraktometer vermessen. Dabei handelt es sich um ein Transmissions-Pulverdiffraktometer mit automatischem Probenwechsler der Firma STOE. Das Gerät hat eine Guinier-Geometrie (Abb. 4-1), die gebeugte Strahlung wird mit einem linearen PSD (Position Sensitive Detector = ortsempfindlicher Zähler) gemessen. Es wurde mit Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung gearbeitet. Der Anodenstrom betrug 30 mA, die Kathodenspannung 40 kV. Ein Ge-Kristall als Primärmonochromator unterdrückt die Cu-K $_{\beta}$ -Reflexe und die Cu-K $_{\alpha 2}$ -Reflexe.

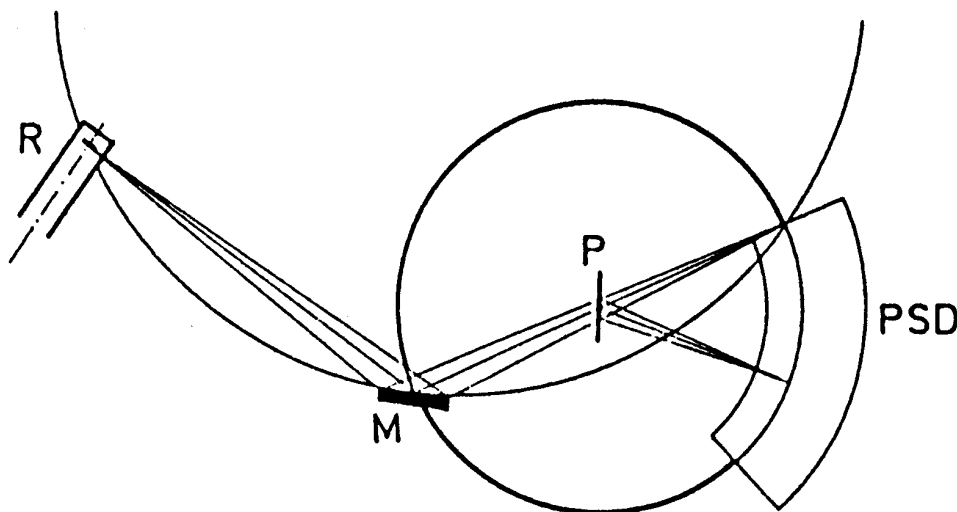


Abb. 4-1: Schematischer Strahlengang eines Transmissions-Pulverdiffraktometers (R: Röntgenröhre, M: Primärmonochromator, P: Probe; PSD: ortsempfindlicher Zähler) aus [1].

Alle Proben wurden auf Flachbettträgern präpariert. Dazu wurde die gemörserte Probe zwischen zwei röntgenamorphen Folien eingebettet.

Die Aufnahmen wurden im Transmissions-Verfahren durchgeführt. Die Aufnahmebedingungen stehen in Tab. 4-1. Vor jedem Meßlauf wurde mit einem externen Si-Standard geeicht.

Tab. 4-1: Meßparameter für Pulverdiffraktometeraufnahmen.

	Senkenbodenkörper	Quellenbodenkörper
Meßbereich	5 - 100° 2 θ	5 - 70° 2 θ
PSD-Step	0,5	0,5
Meßzeit/Step	60 s	30 s
Auflösung	0,01° 2 θ	0,01° 2 θ

Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme wurden mit dem Programm WINXPow der Firma STOE ausgewertet.

4.2 Röntgenstrukturanalyse

Vereinzelt wurden Röntgen-Einkristallaufnahmen von Kristallen angefertigt. Diese wurden an zwei verschiedenen Einkristalldiffraktometern vermessen:

1. STOE AED 2, Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α -Strahlung
2. STOE IPDS, Mo-K α -Strahlung

4.3 Elektronenstrahl-Mikroanalyse

Mit der Elektronenstrahl-Mikroanalyse können punktuell chemische Analysen durchgeführt werden. Der fein fokussierte Elektronenstrahl besitzt einen Durchmesser von ca. 1 μm . Der Anregungsbereich von 5 μm bestimmt die Auflösung.

Die Mikrosondenanalysen wurden an einer Elektronenstrahl-Mikrosonde der Firma CAMECA, Typ CAMEBAX MICROBEAM, durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei 18 kV Anregungsspannung und 18 nA Strahlstrom. Die Zählzeit betrug 10 s.

Trifft ein fein fokussierter Elektronenstrahl auf die Probe, kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den Elektronen des Strahls und der Probe. Es entsteht eine für die Atome in der Probe charakteristische Röntgenstrahlung. Dieses charakteristische Röntgenspektrum kann mit einem wellenlängendispersiven Spektrometer (WDX) oder mit einem energiedispersiven Spektrometer (EDX) analysiert werden. Das genauere WDX-Verfahren beruht auf dem Prinzip der Braggschen Gleichung. Das Röntgenspektrum wird durch Beugung an einem Analysatorkristall (LiF: S, Cl; PET: Mn, Fe, Zn) zerlegt. Ein Detektor registriert die reflektierten Quanten. Die Konzentrationen der Elemente werden über einen Vergleich der Intensität der Probe mit einem Standard bestimmt. Die Standardproben enthalten die Elemente in bekannten Konzentrationen.

Die Proben wurden als Anschliffe präpariert. Dazu werden die Kristalle in einen Zweikomponentenkleber eingebettet. Nach dem Aushärten des Klebers wird die Probe geschliffen und poliert, so daß sich einige Kristalle an der Oberfläche befinden. Die Proben wurden mit Graphit bedampft, um Aufladungen an deren Oberfläche zu verhindern.

4.4 Raster-Elektronenmikroskopie

Mittels der Raster-Elektronenmikroskopie können Kristalle bis zu einer Größe von 1 μm angeschaut, fotografiert und mittels eines EDX-Systems auf ihre Zusammensetzung analysiert werden.

Es wurde ein Raster-Elektronenmikroskop der Firma PHILIPS (PSEM 500) verwendet. Angeschlossen ist ein EDX-System zur quantitativen Elementanalyse der Firma CAMBRIDGE INSTRUMENTS mit einem LEICA LINK SYSTEM (AN 10/53 CSI). Es können die Elemente Na bis U nachgewiesen werden. Als Referenz wird Co verwendet.

Die Proben wurden auf eine klebende Graphitfolie gestreut. Anschließend wurden sie mit Graphit gesputtert, damit Aufladungserscheinungen der nichtleitenden Proben verhindert werden.

Literatur zu Kapitel 4:

- [1] H. KRISCHNER, B. KOPPELHUBER-BITSCHAU, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveld-methode*, Vieweg, Braunschweig **1994**.

5 Chemischer Transport im System FeS/MnS/ZnS

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Chemischen Transport von Sulfiden der Systeme FeS/MnS/ZnS . Dabei werden zuerst die drei binären Systeme ZnS , MnS und FeS behandelt. Die Untersuchungen der binären Systeme dienen der Bestimmung von geeigneten Transportparametern in Hinblick auf einen Transport in den quasibinären Systemen MnS/ZnS , FeS/ZnS und FeS/MnS . Bei einem parallelen Transport zweier Stoffe stellen sich hohe Anforderungen an die Transportparameter. So ist es entscheidend, daß beide Stoffe mit dem gleichen Transportmittel, bei gleichen Temperaturen und bei gleicher Transportrichtung abgeschieden werden. Entsprechendes gilt für das quasiternäre System FeS/MnS/ZnS , daß anschließend untersucht werden soll.

5.1 Literaturübersicht

5.1.1 Kristallstrukturen

Die Gitterkonstanten der in diesem Kapitel betrachteten polymorphen Sulfide sind in Tab. 5-1 zusammengestellt. Vier verschiedene Struktur-Typen, nämlich der Wurtzit-Typ, der Zinkblende-Typ, der Kochsalz-Typ und der NiAs-Typ, treten beim Chemischen Transport im System FeS/MnS/ZnS auf.

Tab. 5-1: Kristallographische Daten einiger Sulfide von FeS, MnS und ZnS.

Verbindung	Struktur-Typ	Raumgruppe	<i>a</i> [pm]	<i>c</i> [pm]	<i>V</i> [$\cdot 10^6$ pm ³]	Literatur
α -ZnS	Wurtzit	P6 ₃ mc	382,098(8)	625,73(2)	79,12	[1]
β -ZnS	Zinkblende	F43m	540,93(2)	-	158,28(2)	[2]
α -MnS	NaCl	Fm3m	522,38(13)	-	142,55(11)	[2]
β -MnS	Zinkblende	F43m	561,1(2)	-	176,65	[3]
γ -MnS	Wurtzit	P6 ₃ mc	398,4(2)	644,5(4)	88,59	[3]
Fe _{1-x} S	NiAs	P6 ₃ /mmc	345,59	577,89	59,77	[4]
FeS	NiAs- Überstruktur (Troilit)	P6 ₃ /mmc	596,7(8)	1176,3(8)	362,7	[2]
FeS*	Zinkblende	F43m	541,9 - 542,6	-	159,13 - 160,63	[5]

ZnS tritt in zwei Modifikationen auf, zum einen α -ZnS zum anderen β -ZnS. Die Tieftemperatur-Modifikation β -ZnS liegt in der kubischen Zinkblende-Struktur vor (Abb. 5-1). Hier bilden die S-Atome eine kubisch dichteste Kugelpackung, bei der die Hälfte der Tetraeder-Lücken von Zn-Atomen besetzt sind. β -ZnS wandelt sich bei 1020 °C in α -ZnS um [6]. Die Hochtemperatur-Modifikation von ZnS kristallisiert in der hexagonalen Wurtzit-Struktur, in der die Zn-Atome eine hexagonale Kugelpackung bilden, während die S-Atome in den Tetraeder-Lücken sitzen (Abb. 5-2).

* metastabil

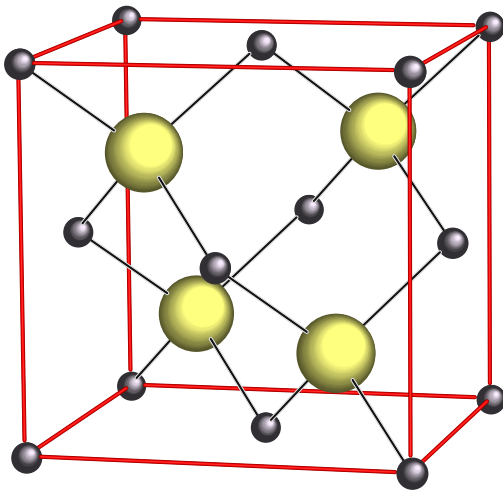


Abb. 5-1: Zinkblende-Struktur (gelb: Schwefelatome, grau: Zinkatome).

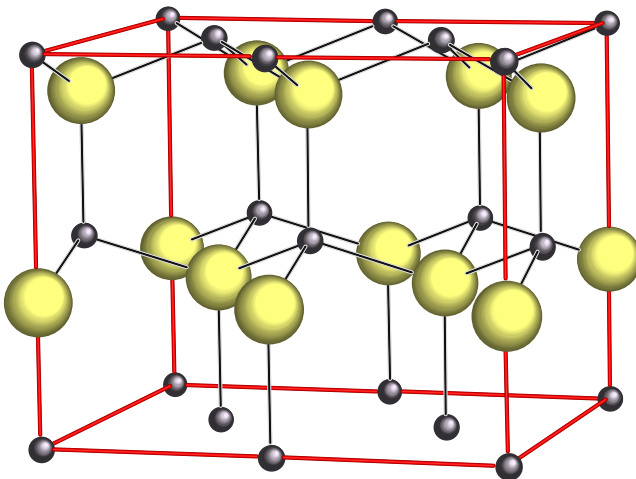


Abb. 5-2: Wurtzit-Struktur (gelb: Schwefelatome, grau: Zinkatome).

Das MnS kommt in drei verschiedenen Modifikationen vor [3]. $\alpha\text{-MnS}$ (Mineralname: Alabandit) ist die bei Raumtemperatur stabile Modifikation, daneben gibt es noch das $\beta\text{-MnS}$ (Zinkblende-Typ) und das $\gamma\text{-MnS}$ (Wurtzit-Typ). $\alpha\text{-MnS}$ kristallisiert in der kubischen Kochsalz-Struktur (Abb. 5-3). Dabei sind die Zn-Atome von sechs S-Atomen oktaedrisch umgeben, entsprechendes gilt für die Koordination der S-Atome.

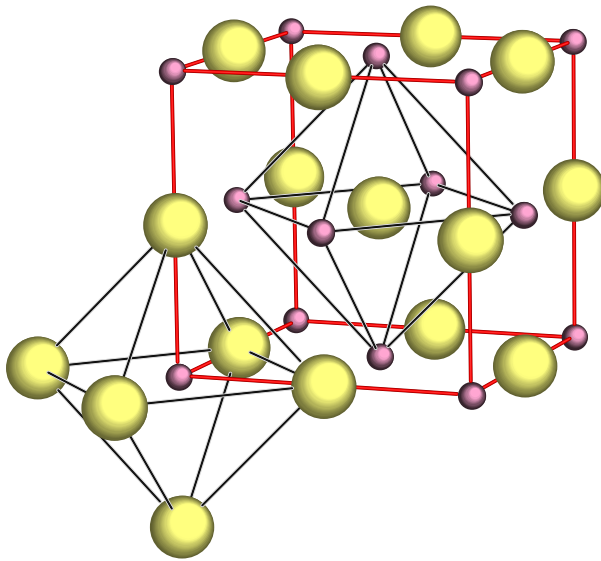


Abb. 5-3: α -MnS (Kochsalz-Struktur) (gelb: Schwefelatome, rosa: Manganatome).

FeS bzw. Fe_{1-x}S kristallisiert in vielen Strukturtypen, bei denen es sich jedoch meist um Überstrukturen vom NiAs-Typ handelt. Pyrrotite (Fe_{1-x}S) sind eine große Gruppe der NiAs-Überstruktur [7]. Troilit ist die thermodynamisch stabile Phase des FeS unterhalb von 138 °C [8] und ebenfalls eine NiAs-Überstruktur. Bei höheren Temperaturen kristallisiert FeS in der NiAs-Struktur aus. In der NiAs-Struktur des FeS ist ein S-Atom trigonal-prismatisch von sechs Fe-Atomen umgeben (Abb. 5-4). Das in dieser Arbeit gebildete FeS lag in der Troilit-Phase vor. Diese NiAs-Überstruktur entsteht durch eine geringe Veränderung der Atomlagen und besitzt eine vergrößerte Elementarzelle. In der Troilit-Struktur bilden sechs Fe-Atome ein verzerrtes trigonales Prisma um ein S-Atom (siehe Abb. 5-5). Die Verschiebung der Fe-Atome läßt sich besonders gut in Richtung der *c*-Achse erkennen (Abb. 5-6).

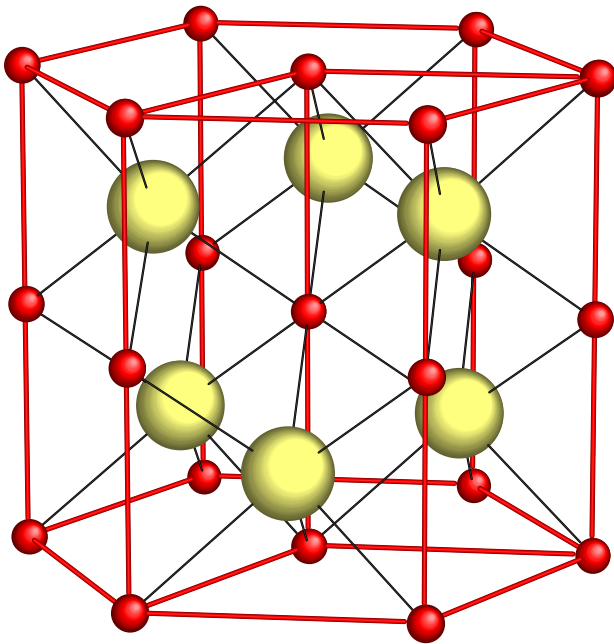


Abb. 5-4: FeS (NiAs-Struktur) (gelb: Schwefelatome, rot: Eisenatome).

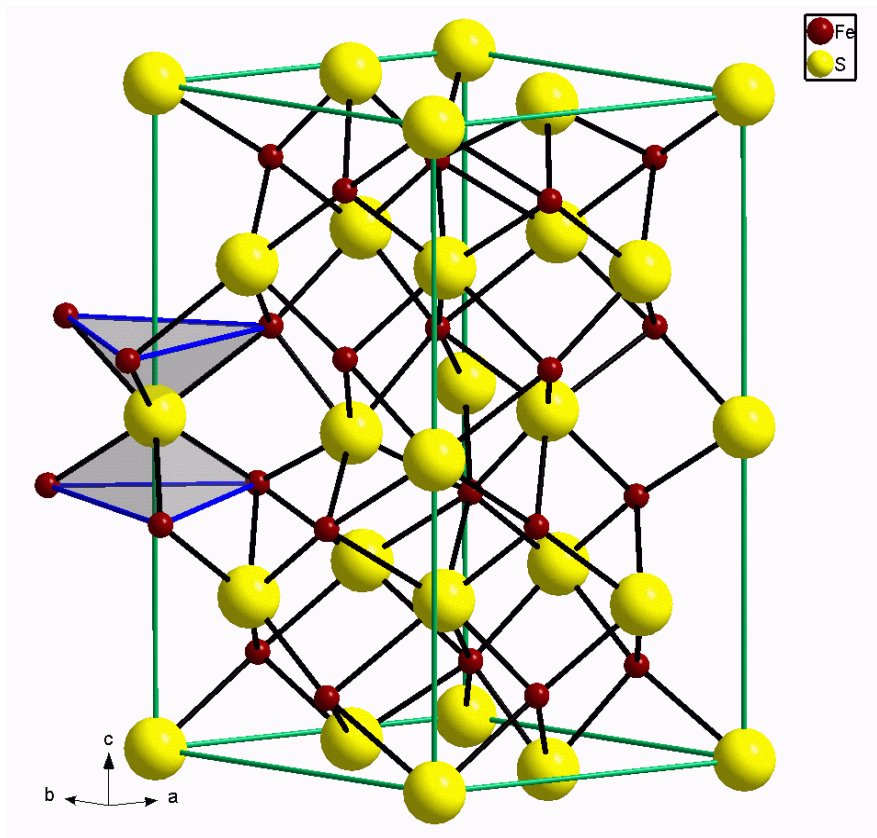


Abb. 5-5: FeS (Troilit-Struktur), Blickrichtung [110].

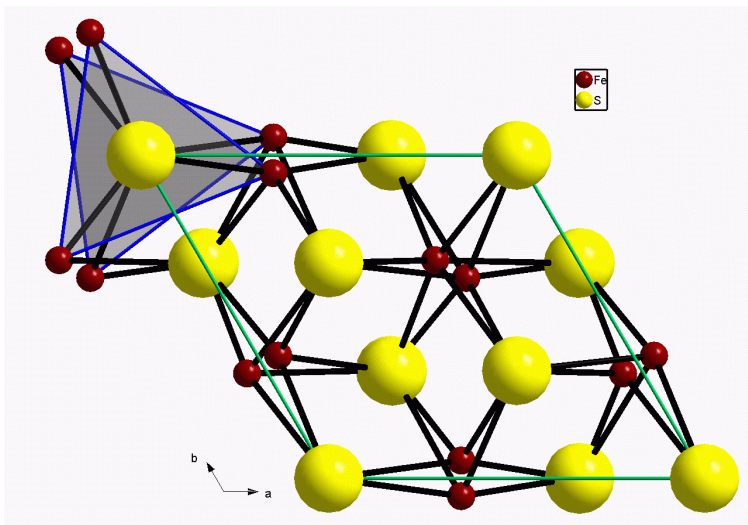


Abb. 5-6: FeS (Troilit-Struktur), Blickrichtung [001].

5.1.2 Thermodynamische Daten

In Tab. 5-2 sind thermodynamische Daten der Substanzen enthalten, die in Kapitel 5 für thermodynamische Modellrechnungen verwendet wurden. Wegen des Fehlens thermodynamischer Daten der Mischphasen wird in dieser Arbeit nur der Chemische Transport der binären Sulfide im Vergleich betrachtet.

Tab. 5-2: Thermodynamische Daten der am Chemischen Transport beteiligten Substanzen.

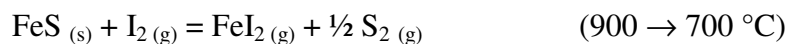
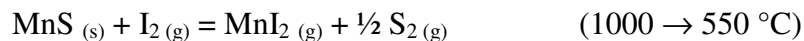
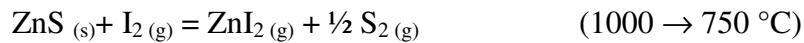
Substanz	ΔH_{298}^0	S_{298}^0	$c_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^{-5} T^2$			Literatur
	[kJ/mol]	[J/mol·K]	a	b	c	
α -ZnS	-139,8	143,0	49,46	4,44	-4,4	[9]
β -ZnS _s	-205,0	57,7	49,25	5,27	-4,9	[9]
ZnI _{2,g}	-63,4	328,2	58,16	0	0	[9]
ZnI _{4,g}	-285 *	525 *	130 *	0	0	[10] †
ZnBr _{2,g}	-185,8	303,8	58,16	0	0	[9]
Zn ₂ Br _{4,g}	-253,1	516,0	130,92	2,95	-1	‡
ZnCl _{2,l}	-382,3	181	100,83	0	0	[9]
ZnCl _{2,g}	-267,3	277,1	61,71	0	-4,3	[9]
Zn ₂ Cl _{4,g}	-639,4	419,3	122,2	0	0	[11]
α -MnS _s	-214,4	80,3	47,7	7,53	0	[9]
MnI _{2,g}	-58,5	334	59 *	0	0	[12]
Mn ₂ I _{4,g}	-278,0	534	130 *	0	0	[12]
α -FeS _s	-101,7	60,3	-0,5	170,71	0	[9]
FeI _{2,g}	85,7	349,6	60,24	3	-0,3	[9]
Fe ₂ I _{4,g}	8,4	543,5	130,73	3,27	-0,4	[9]
FeI _{3,g}	47	410	83 §	0,21 §	-5,7 §	[13]
Fe ₂ I _{6,g}	-42,5	687	182 §	0,26 §	-10,2 §	[13]
I _g	106,8	180,8	20,39	0,4	0,28	[14]
I _{2,g}	62,4	260,7	37,4	0,57	-0,63	[14]
Br _g	111,9	175	19,87	1,49	0,4	[9]
Br _{2,g}	32,2	249,4	37,03	0,88	-1,1	[9]
Cl _g	121,3	165,2	23,74	-1,28	-1,3	[9]
Cl _{2,g}	0	223,1	36,61	1,08	-2,7	[9]
S _g	277,0	167,8	22,59	23,01	0	[14]
S _{2,g}	128,6	228,2	36,48	0,67	-3,77	[14]
S _{3,g}	141,5	269,5	47,8	0	0	[14]
S _{4,g}	145,8	310,6	67,6	0	0	[14]
S _{5,g}	109,4	308,6	89,5	0	0	[14]
S _{6,g}	101,9	354,1	111,6	0	0	[14]
S _{7,g}	113,7	407,7	113,5	0	0	[14]
S _{8,g}	100,4	430,3	156	0	0	[14]
H ₂ O _g	-241,8	188,8	34,38	7,84	-4,2	[9]

* geschätzt

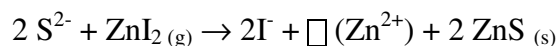
† ΔH_{298}^0 geschätzt nach [10]‡ geschätzt wie Fe₂Br₄§ geschätzt wie AlI₃/Al₂I₆

5.1.3 Bisherige Arbeiten zum Chemischen Transport im System FeS/MnS/ZnS

Über den Chemischen Transport von ZnS, MnS und FeS haben schon NITSCHKE [15] und SCHÄFER [16] berichtet, dabei gaben sie folgende Reaktionen und Transporttemperaturen an:



SCHÄFER und ODENBACH [17] berichten über den Einbau von Iod in ZnS. Dabei wird folgende Einbaureaktion aufgestellt:



Es ergaben sich Werte von $8,5 \cdot 10^{-3}$ Gew.% I in ZnS.

Weitere Arbeiten zum Chemischen Transport von ZnS mit I₂ existieren u. a. von DANGEL und WUENSCH [18] und HARTMANN [19]. Außerdem läßt sich ZnS noch mit HCl [20] und NH₄Cl [21] endotherm transportieren.

Über den Chemischen Transport von FeS gibt es ausführliche Arbeiten von KRABBES et al. [22, 23, 24]. KRABBES et al. transportierten stöchiometrisches FeS und Fe_{1-x}S im endothermen Transport mit verschiedenen Transportmitteln (I₂, HCl, NH₄Cl). Dabei konnte FeS sowohl in der einfachen NiAs-Struktur als auch in der Troilit-Phase abgeschieden werden.

MnS läßt sich neben Iod noch mit AlCl₃ [25] und HCl [26] endotherm transportieren.

Im System MnS/ZnS gibt es bereits Arbeiten zum Chemischen Transport von NITSCHKE et al. [27], nach denen die Abscheidung bei 750 °C zu ZnS(MnS)-Mischkristallen (2 Gew.% Mn) in der Zinkblende Modifikation und bei 860 bis 880 °C zu einem Gemenge von Kristallen in der Zinkblende- und in der Wurtzit-Struktur führt. Oberhalb von 900 °C hingegen entsteht ausschließlich die Mischphase in der Wurtzit-Modifikation. Weitere Arbeiten zu diesem System sind von NITSCHKE [28] und GARCIA et al. [29].

5.2 Chemischer Transport von binären Sulfiden

Um Chemischen Transport von Mischphasen anzugehen, sollte vorher der Chemische Transport von einer Phase durchgeführt und verstanden sein. Daher wurden zuerst die binären Sulfide (ZnS , MnS , FeS) einzeln transportiert. Aus diesen Experimenten sollen ideale Transportbedingungen herausgefunden werden, die dann auf den Chemischen Transport der Mischphasen übertragen werden sollen.

5.2.1 Chemischer Transport von ZnS

Bei den Transportversuchen an reinem ZnS wurden die Versuchsbedingungen vielfach verändert. Dabei wurden das Transportmittel, der Ampulleninnendruck des Transportmittels, der Ampullenquerschnitt und der Temperaturgradient variiert, um zu ermitteln, welchen Einfluß die einzelnen Bedingungen auf die Transportrate und die Güte der Kristalle haben. In Tab. 5-3 sind die genauen Bedingungen der Transportversuche an ZnS aufgelistet.

Abb. 5-7 zeigt einen Zinkblende-Kristall (Probe SK-16) mit der typischen gelben Färbung.



Abb. 5-7: ZnS -Kristall (Zinkblende) aus Versuch SK-16 ($p = 1$ bar, $1000 \rightarrow 900$ °C).

Tab. 5-3: Transportversuche im binären System ZnS.

Exp.	TM Druck [bar]	Ampullen- querschnitt [cm ²]	Transport- temperatur [°C]	Transportdauer [h] Transportrate [mg/h]	SBK	Bemer- kungen	berechnete Transportrate mit CVTRANS [mg/h]
SK-6	I ₂ 1	0,5	1000→900	168 0,5	Zb		2,3
SK-10	I ₂ 1	2,0	1000→750	168 9,5	Zb		30,0
SK-11	I ₂ 0,5	2,0	1000→900	120 4,2	Zb		7,1
SK-12	I ₂ 3	2,0	1000→900	120 6,5	Zb		9,5
SK-13	I ₂ 1	2,0	1000→900	120 6,1	Zb		8,1
SK-14	I ₂ 1	2,0	1000→900	120 13,8	Zb	Ofen schräg	-
SK-16	I ₂ 1	2,0	1000→900	164 6,6	Zb		8,1
SK-17	I ₂ 0,1	2,0	1000→900	264 0,8	Zb		3,6
SK-18	I ₂ 2	2,0	1000→900	120 7,3	Zb		9,1
SK-19	I ₂ 1	4,9	1000→900	168 21,1	Zb		20,4
SK-21	I ₂ 1	2,0	1000→950	240 5,5	Zb		3,4
SK-22	I ₂ 2	2,0	1000→950	240 7,3	Zb		3,9
SK-23	I ₂ 2	4,9	1000→950	240 14,6	Zb		9,8
SK-24	I ₂ 2	2,0	1000→950	240 7,4	Zb	Ofen schräg	-
SK-25	I ₂ 1,5	2,0	1000→900	107 16,0	Zb	Pendel	-
SK-172	Br ₂ 1	2,0	1000→800	96 3,5	Zb		kein Transp.
SK-184	Cl ₂ 0,27 (RT)	2,0	900→700	-	Wz	weißer Belag auf SBK	ZnCl _{2,1}
SK-186	Br ₂ 1	2,0	1000→900	238 0,5	Zb		kein Transp.
SK-200	Cl ₂ 0,27 (RT)	2,0	900→700	96 5,7	Wz	weißer Belag auf SBK	ZnCl _{2,1}

Abb. 5-8 zeigt die Abhängigkeit der Transportrate vom Ampullenquerschnitt. Je größer der Ampullenquerschnitt ist, desto höher ist die Transportrate. Entsprechend Gleichung 2-4 (siehe Kap. 2.2) ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Transportrate und Ampullenquerschnitt.

Um die Diffusion durch Konvektion zu überlagern [16] wurde bei Versuch SK-14 der Ofen auf der SBK-Seite um 5° angehoben (Abb. 5-9). Man erkennt eine deutliche Abweichung der Transportrate im Vergleich zu der waagrecht liegenden Ampulle (Abb. 5-8).

Die mit CVTRANS [30] berechneten Transportraten stimmen annähernd mit den experimentell bestimmten Transportraten überein.

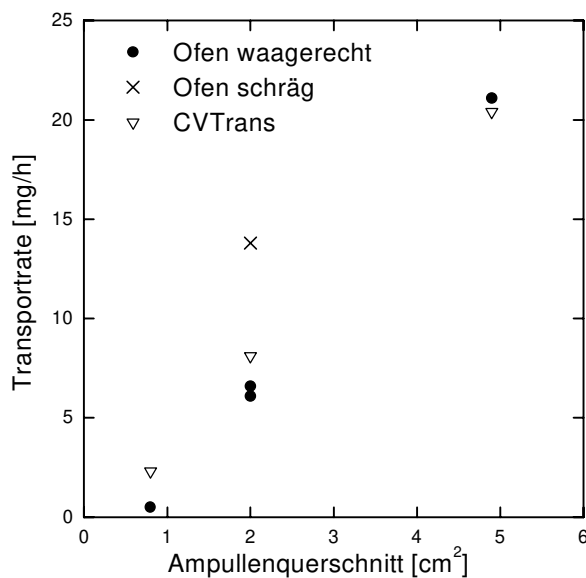


Abb. 5-8: Transportrate als Funktion des Ampullenquerschnitts ($p = 1$ bar, $1000 \rightarrow 900$ °C) im Vergleich mit der von CVTRANS berechneten Transportrate.

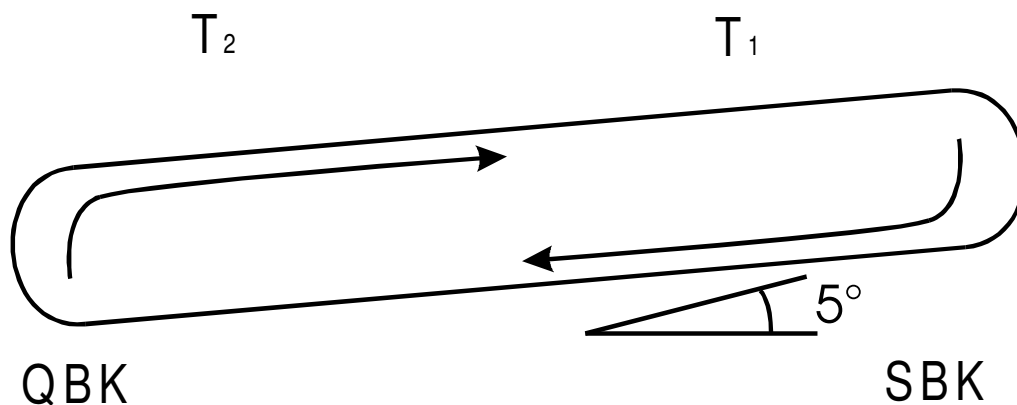


Abb. 5-9: Gasbewegung durch thermische Konvektion in einem schräg gelagerten Zwei-Zonen-Ofen. Für die Temperaturen gilt: $T_2 > T_1$.

Die experimentell bestimmten Transportraten nehmen linear mit dem Temperaturgradienten zu (Abb. 5-10). Bei großem ΔT ($= 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) weicht die berechnete Transportrate deutlich von der experimentell ermittelten ab. Abb. 5-11 zeigt das Protokoll zweier Transportwaageversuche, die mit unterschiedlichen Temperaturgradienten ($\Delta T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $\Delta T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) durchgeführt wurden (siehe Tab. 5-4). Die Transportrate ändert sich linear mit der Zeit beim Transport einer Phase (stationärer Transport). Die Transportrate steigt um das Sieben- bis Achtfache, wenn der Temperaturgradient vergrößert wird ^{*}.

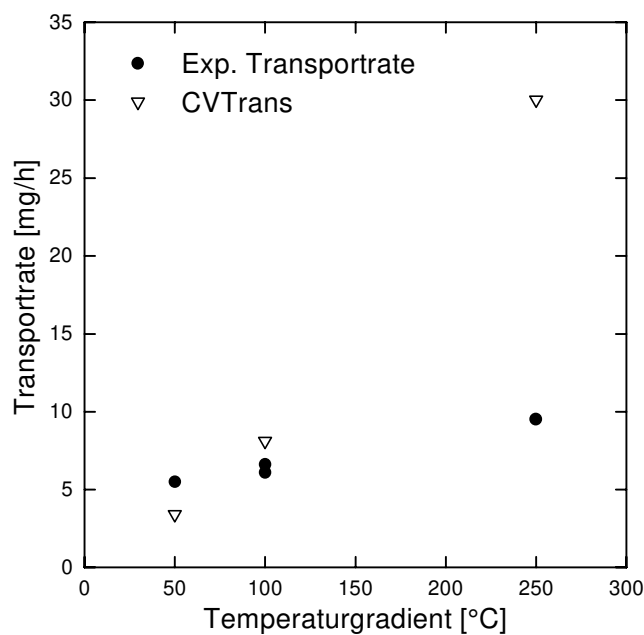


Abb. 5-10: Experimentell bestimmte Transportrate als Funktion des Temperaturgradienten ($p = 1\text{ bar}$, Ampullenquerschnitt $= 2\text{ cm}^2$) im Vergleich mit der von CVTRANS berechneten Transportrate.

^{*} Beide Transportwaageversuche wurden mit derselben Ampulle nacheinander durchgeführt.

Tab. 5-4: Transportwaageexperimente mit ZnS.

Exp.	ABK Menge [g]	Transport- temperatur [°C]	Transportdauer [h] transportierte Menge [g]	Transportstrecke [cm] Stempel- Schneide- Abstand [cm]	SBK	Transport- rate [mg/h]
TWSK132B	ZnS	1000→900	310	22	ZnS (Zb)	8
	2		2	18,5		
TWSK132C	ZnS	1000→800	44	22	ZnS (Zb)	59
	2		2	18,5		

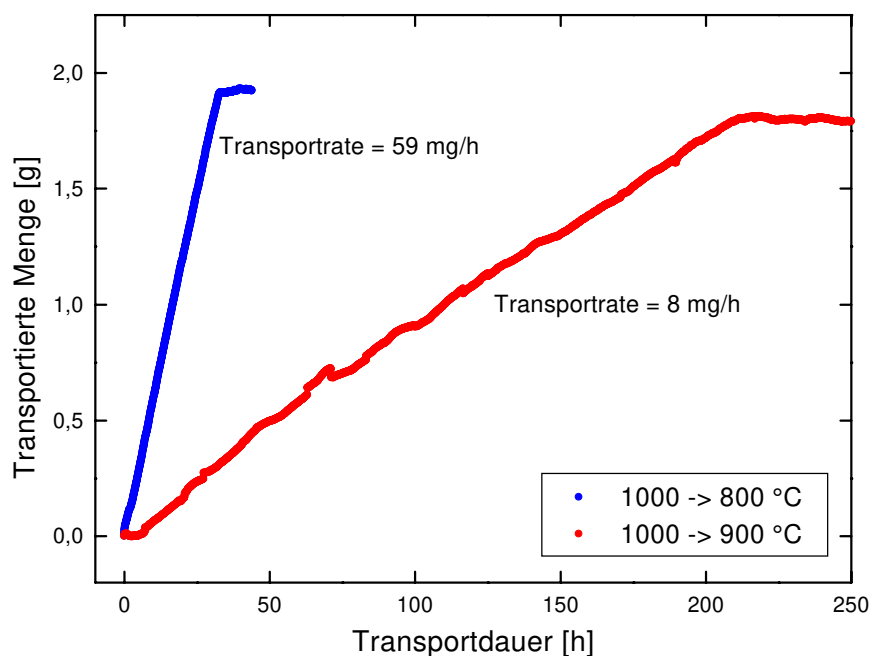
**Abb. 5-11:** Transportwaageexperimente mit 2 g ZnS bei unterschiedlichen Temperaturgradienten (blau: $\Delta T = 200$ °C, rot: $\Delta T = 100$ °C).

Abb. 5-12 zeigt, daß die Transportrate vom Ampulleninnendruck abhängt. Für alle Versuche wurde der Ampulleninnendruck auf die mittlere Transporttemperatur berechnet und das Iod entsprechend eingewogen. Es ist zu erkennen, daß die Transportrate bis zu einem Ampulleninnendruck von 1 bar stark von diesem abhängt und sich bei höheren Drücken nur noch wenig ändert. Die berechneten Transportraten liegen höher als die experimentell bestimmten Transportraten.

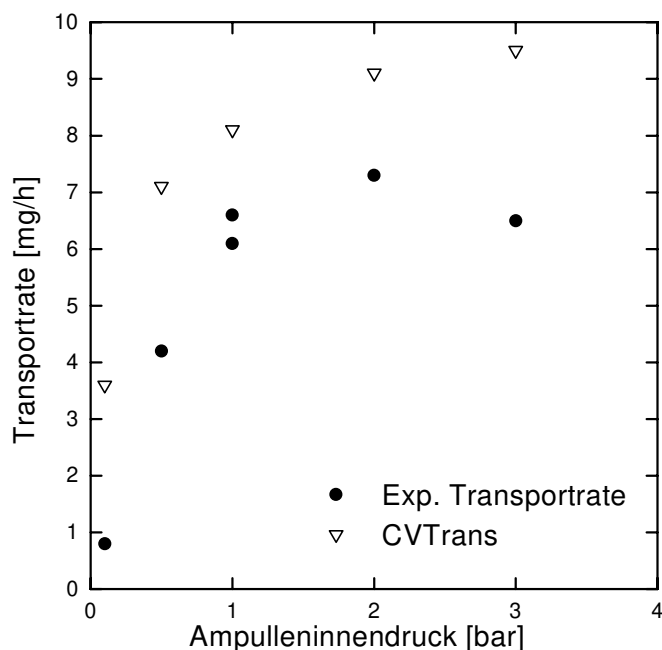


Abb. 5-12: Transportrate als Funktion des Ampulleninnendrucks (Ampullenquerschnitt = 2 cm^2 , $1000 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$) im Vergleich mit der von CVTRANS berechneten Transportrate. Die Iodmenge wurde auf die mittlere Transporttemperatur berechnet.

Nicht nur die Transportrate hängt vom Ampulleninnendruck ab, auch der Habitus der Kristalle ändert sich mit der Menge von Iod in der Ampulle. Bei einem niedrigen Ampulleninnendruck (0,1 und 0,5 bar) scheiden sich die Kristalle in sehr dünnen, transparenten Plättchen ab (Abb. 5-13, links). Steigt der Druck an (1 bis 2 bar), werden die Plättchen dicker bzw. es entstehen Kristall-Polyeder (Abb. 5-7, Abb. 5-13, rechts). Bei einem Ampulleninnendruck von 3 bar wächst nur noch ein großer verwachsener Kristall (Abb. 5-14).

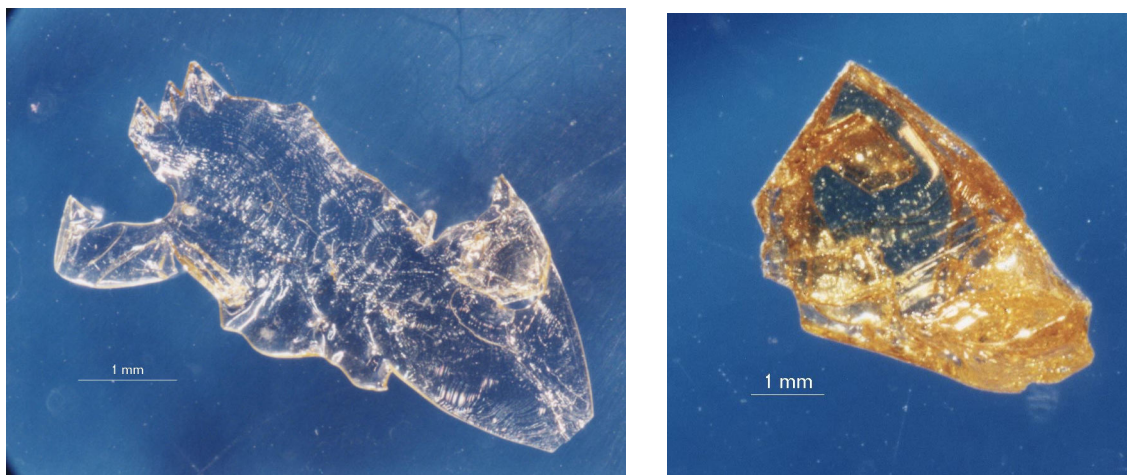


Abb. 5-13: (links) ZnS (Zinkblende)-Kristall aus Versuch SK-11 ($p = 0,5$ bar, $1000 \rightarrow 900$ °C). (rechts) ZnS (Zinkblende)-Kristall aus Versuch SK-18 ($p = 2$ bar, $1000 \rightarrow 900$ °C).



Abb. 5-14: ZnS (Zinkblende)-Kristall aus Versuch SK-12 ($p = 3$ bar, $1000 \rightarrow 900$ °C).

Der Transport von ZnS wurde auch mit anderen Halogenen durchgeführt (Tab. 5-3).

ZnS lässt sich mit Br_2 als Transportmittel endotherm transportieren, allerdings sind hier die Transportraten deutlich niedriger und die Kristalle wesentlich kleiner. Ein exothermer Transport, wie CVTRANS errechnet ($800 \rightarrow 1000$ °C, Transportrate $0,015$ mg/h), war nicht erfolgreich.

In Abb. 5-15 sind die Partialdrücke der Gasphasenspezies dargestellt. Die Kurven von ZnBr_2 und ZnCl_2 verlaufen im Gegensatz zum ZnI_2 bei etwas höheren Drücken und sehr flach. Die

Gasphasenlöslichkeit von ZnS bei verschiedenen Transportmitteln ist in Abb. 5-16 dargestellt. Man sieht, daß in den Systemen ZnS/Br₂ und ZnS/Cl₂ die Gasphasenlöslichkeit von ZnS sehr hoch ist, sich aber kaum mit der Temperatur ändert. Nach der K_p -Methode dürfte kein Chemischer Transport möglich sein, weil $\Delta\lambda$ zu klein ist. Die transportwirksamen Spezies sind die Dihalogenide (ZnI₂, ZnBr₂, ZnCl₂) und S₂ als Schwefelspezies. Die Dimere der Halogenide spielen keine Rolle für den Chemischen Transport, da die Partialdruckkurve von Zn₂I₄ keine deutliche Änderung mit der Temperatur zeigt und Zn₂Br₄ und Zn₂Cl₄ in zu geringen Mengen vorliegen.

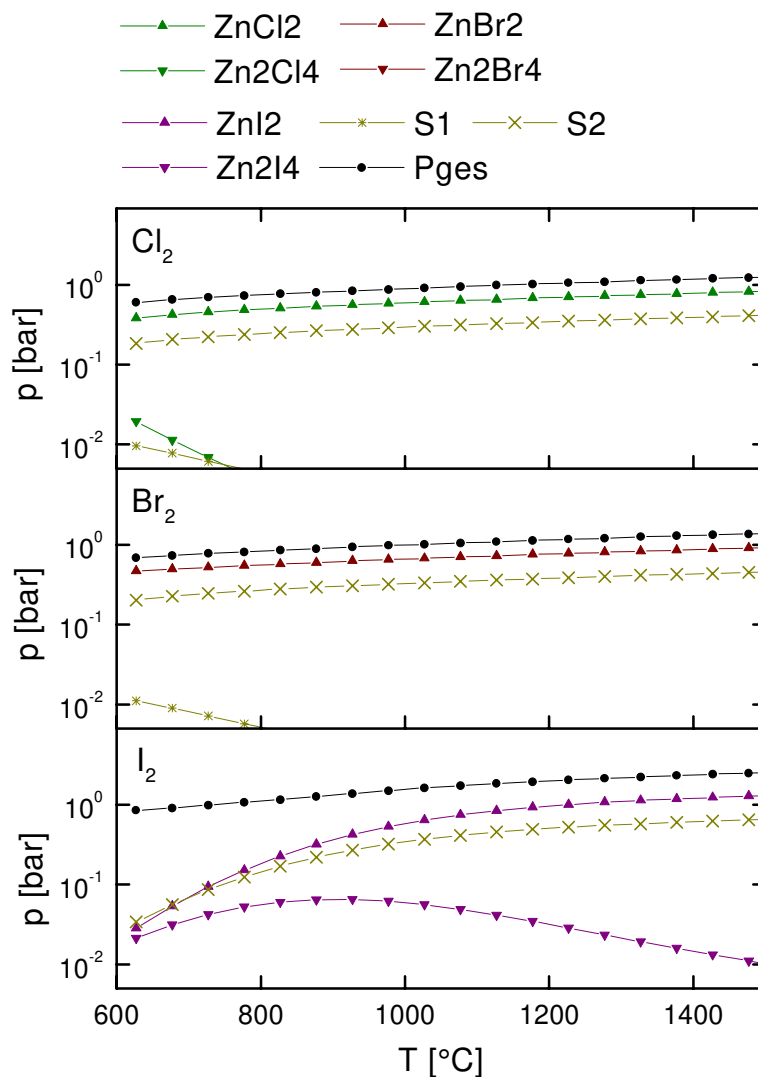


Abb. 5-15: Partialdrücke der Gasphasenspezies als Funktion der Temperatur in den Systemen ZnS/Cl₂, ZnS/Br₂ und ZnS/I₂.

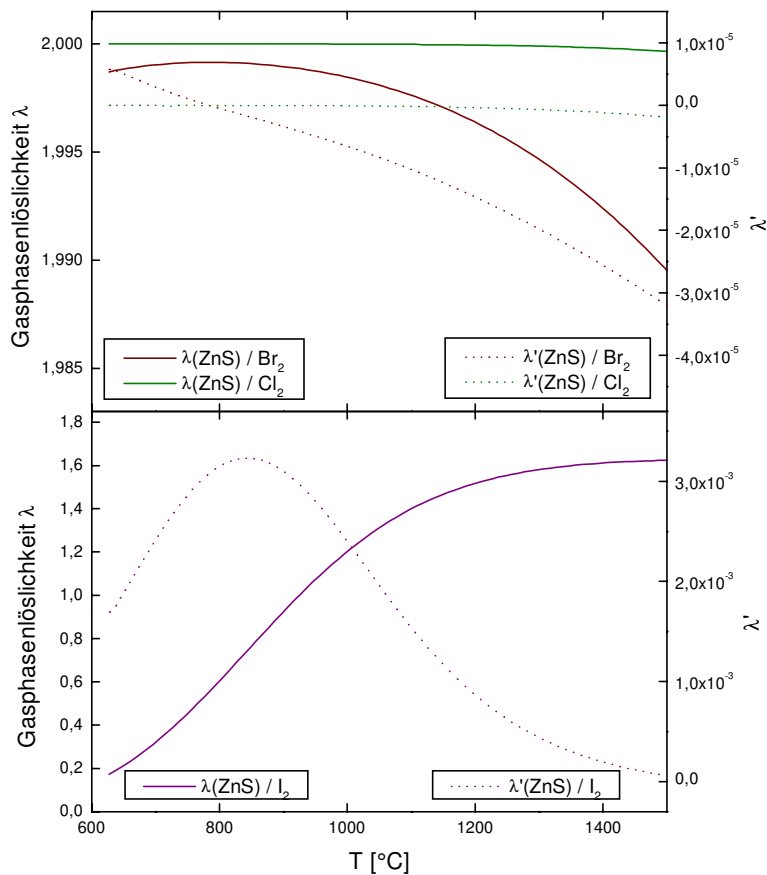
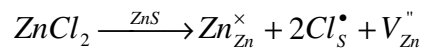


Abb. 5-16: Gasphasenlöslichkeiten λ und λ' als Funktion der Temperatur in den Systemen ZnS/Cl_2 , ZnS/Br_2 und ZnS/I_2 .

Mit Chlor als Transportmittel entstand bei einem endothermen Transport von 900 nach 700 $^{\circ}\text{C}$ ZnS in der Wurtzit-Modifikation als SBK, was bei einer Abscheidungstemperatur von 700 $^{\circ}\text{C}$ aus thermodynamischen Sicht überraschend ist. Diese Kristalle sind klein, weiß und radialstrahlig verwachsen (Abb. 5-17). Berechnungen mit CVTRANS ergeben, daß ZnS nicht mit Chlor transportiert werden kann. Allerdings errechnet CVTRANS die Bildung von flüssigen Zinkchloriden in der Ampulle bei Transporttemperatur. Abb. 5-18 zeigt eine Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme von Kristallen der Probe SK-200. EDX-Analysen ergaben einen Chloranteil von 0,1 bis 1 Atom%, WDX-Analysen mit der Mikrosonde ergaben 0,1 Atom% Chlor. Die Kristalle zeigen eine Lumineszenz unter UV-Licht. Werden sie mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt, haben sie eine blaue Lumineszenz, bei der Wellenlänge 366 nm eine grünliche Lumineszenz. KRÖGER [31] hat Messungen zur blauen Lumineszenz an hexagonalen $\text{ZnS}(\text{Cl})$ -Kristallen durchgeführt.

Der Chloreinbau läßt sich nach der KRÖGER-FINK-Notation folgendermaßen beschreiben:



Cl^- wird auf S^{2-} -Plätzen eingebaut. Zwecks Ladungsausgleich muß für zwei eingebaute Cl^- -Ionen eine Leerstelle ($\text{V} = \text{Vacancy}$) auf Zn^{2+} -Plätzen entstehen. Das eingebaute Chlor muß offenbar das hexagonale ZnS-Gitter (Wurtzit) begünstigen.

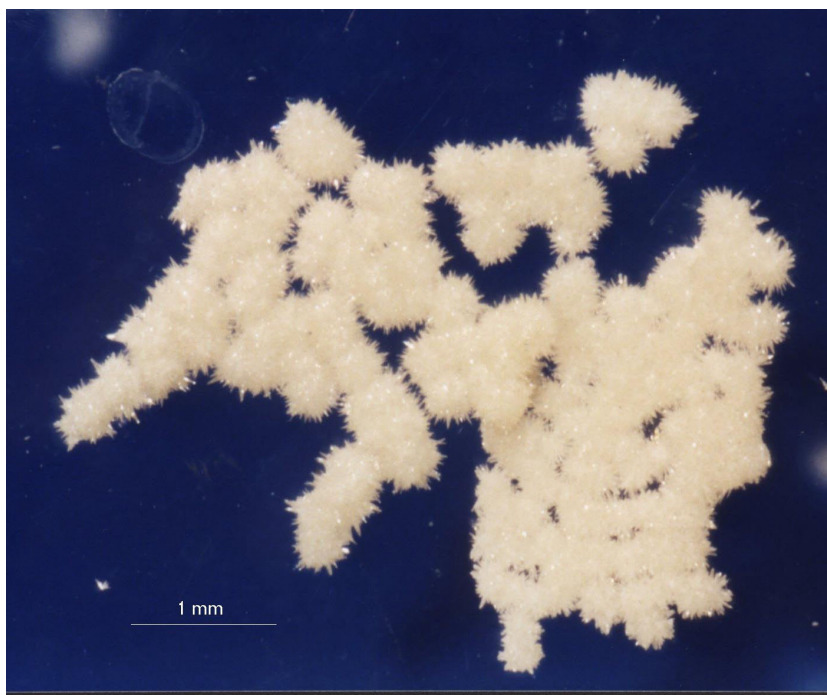


Abb. 5-17: ZnS (Wurtzit)-Kristalle aus Experiment SK-200, Transportmittel Cl_2 .

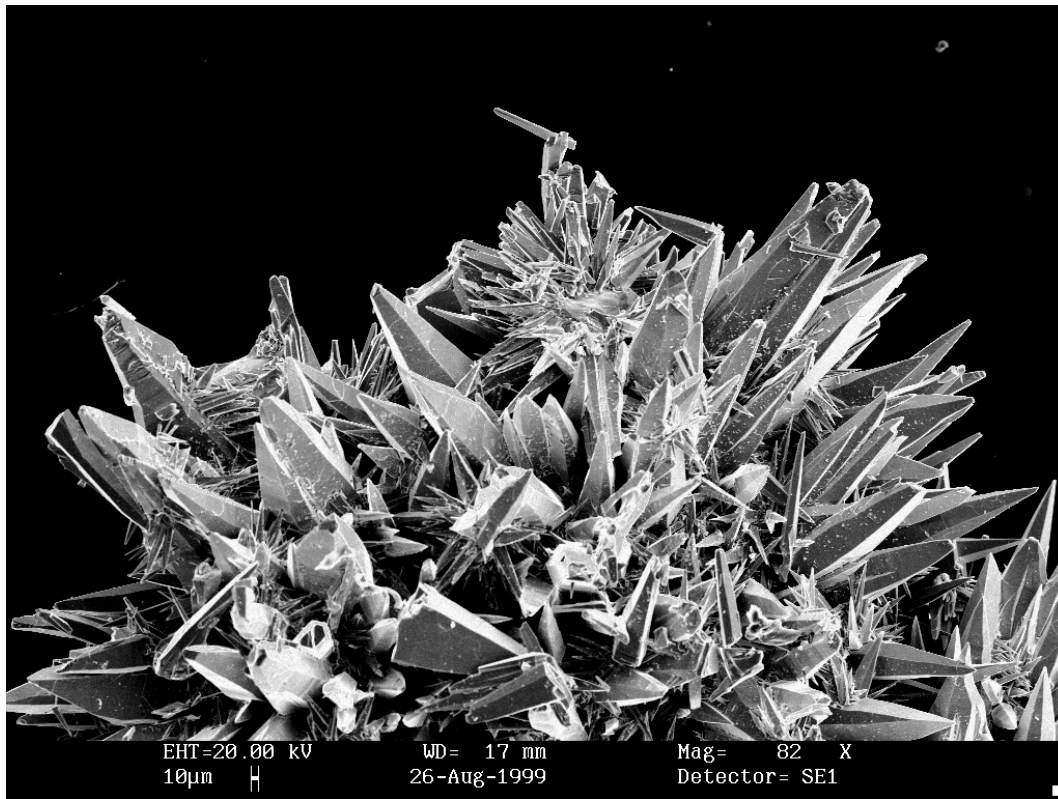


Abb. 5-18: REM-Aufnahme von Probe SK-200, ZnS mit Chlor transportiert.

Aus den Experimenten ergaben sich folgende ideale Bedingungen für den Chemischen Transport von ZnS:

- Transportmittel I_2
- Ampulleninnendruck 1 bar
- Temperaturgradient $\Delta T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Ampullen mit einer Querschnittsfläche von 2 cm^2

5.2.2 Chemischer Transport von MnS

Ausgehend von den Untersuchungen im binären System ZnS wurde MnS unter ähnlichen Bedingungen transportiert (vgl. Tab. 5-5). Das MnS wird als α -MnS (Kochsalz-Typ) mit deutlich niedrigeren Transportraten abgeschieden.

Tab. 5-5: Transportversuche im binären System MnS.

Exp.	Transport- mittel Druck [atm]	Ampullen- querschnitt [cm ²]	Transport- temperatur [°C]	Transportdauer [h] Transportrate [mg/h]	SBK
SK-69	I ₂	2,0	1000→900	263	α -MnS (NaCl)
	1			0,8	
SK-215	I ₂	2,0	900→800	123	α -MnS (NaCl)
	1			0,7	
SK-216	I ₂	2,0	800→700	123	α -MnS (NaCl)
	1			0,3	

Thermodynamische Berechnungen mit der K_p -Methode (Abb. 5-19) bestätigen den endothermen Transport, da die Gasphasenlöslichkeit λ von MnS mit steigender Temperatur deutlich zunimmt. Die Hauptgasphasenspezies für den Chemischen Transport sind MnI₂ und S₂. Das Dimer Mn₂I₄ spielt nur eine untergeordnete Rolle.

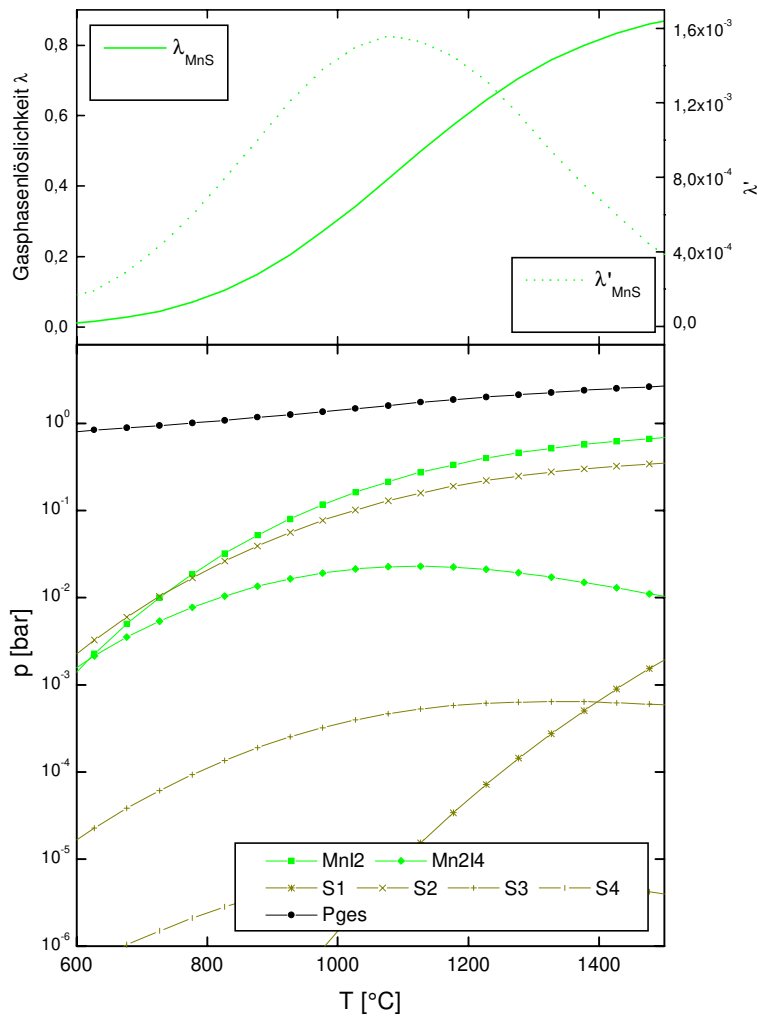


Abb. 5-19: Gasphasenlöslichkeit λ und λ' von MnS und Partialdrücke der Gasphasenspezies als Funktion der Temperatur im System MnS mit I_2 .

Im Vergleich mit den thermodynamischen Berechnungen für das ZnS erkennt man eine deutlich niedrigere Gasphasenlöslichkeit λ und eine geringere differentielle Gasphasenlöslichkeit λ' . Entsprechend den thermodynamischen Modellrechnungen werden im Experiment niedrigere Transportraten für den Transport von MnS im Vergleich zu ZnS gefunden.

5.2.3 Chemischer Transport von FeS

Unter vergleichbaren Bedingungen wie bei den Transporten in den Systemen MnS und ZnS wurde FeS mit Iod endotherm transportiert (vgl. Tab. 5-6). Bei hohen Transporttemperaturen wurden aufgrund von starkem Quarzangriff keine Kristalle abgeschieden. Nur bei einem endothermen Transport von 800 nach 700 °C entstanden kleine Kristallite. Die Transportrate ist sehr gering.

Tab. 5-6: Transportversuche im binären System FeS.

Exp.	Transport- mittel Druck [atm]	Ampullen- querschnitt [cm ²]	Transport- temperatur [°C]	Transportdauer [h] Transportrate [mg/h]	SBK
SK-217	I ₂ 1	2,0	1000→900	123 -	brauner Belag
SK-218	I ₂ 1	2,0	900→800	123 -	brauner Belag
SK-223	I ₂ 1	2,0	800→700	125 < 0,1	dünne Plättchen FeS (Troilit)

Die Gasphasenlöslichkeit λ von FeS (Abb. 5-20) ist um ein Vielfaches geringer als von ZnS und MnS. Die Löslichkeit λ hat bis ca. 1100 °C einen positiven Anstieg mit der Temperatur, danach nimmt sie wieder ab. Bei Temperaturen unterhalb 1100 °C sollte ein endothermer Transport möglich sein. Als transportwirksame Spezies sind FeI₂ und S₂ die wichtigsten. Entsprechend den thermodynamischen Berechnungen sollten hohe Transportraten bei Transporttemperaturen um 1000 °C zu erwarten sein, da hier $\Delta\lambda$ am größten ist, allerdings konnte aufgrund des starken Quarzangriffes und des abgeschiedenen Belags keine Transportrate bestimmt werden.

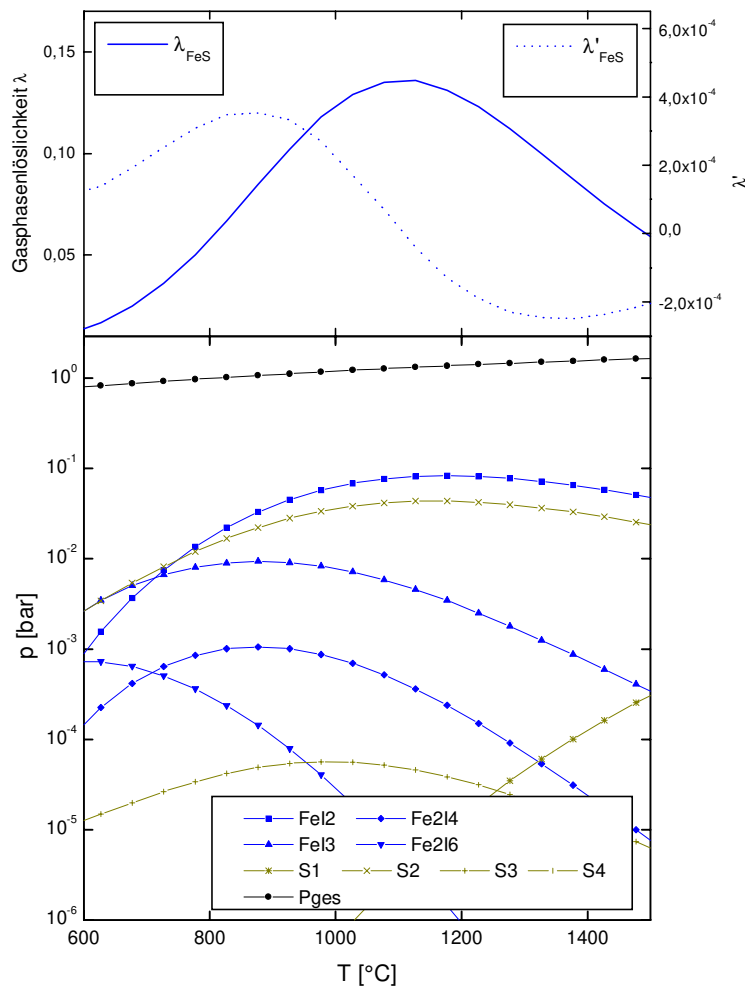


Abb. 5-20: Gasphasenlöslichkeit λ und λ' von FeS und Partialdrücke der Gasphasenspezies als Funktion der Temperatur im System FeS mit I_2 .

5.2.4 Zusammenfassung zum Chemischen Transport der binären Systeme ZnS, MnS und FeS

Die Phasen ZnS, MnS und FeS lassen sich einzeln mittels eines endothermen Transportes darstellen. Im Hinblick auf den Transport in den ternären Systemen zeigte sich, daß MnS und FeS mit deutlich geringerer Ausbeute transportiert werden als ZnS. Da alle Sulfide endotherm bei Transporttemperaturen größer 700 $^{\circ}\text{C}$ transportiert werden können, ist aber zu erwarten, daß ein paralleler Transport zweier Sulfide möglich ist.

5.3 Chemischer Transport im quasibinären System MnS/ZnS [2]

Aus den Untersuchungen in Kapitel 5.2 wurden die Transportparameter für einen endothermen Transport beider Sulfide von 1000 nach 900 °C mit dem Transportmittel Iod ermittelt. Entsprechend den thermodynamischen Modellrechnungen für die binären Systeme ist eine Anreicherung von ZnS im SBK zu erwarten.

5.3.1 Phasendiagramm

Mischkristalle im System MnS/ZnS sind seit langem bekannt. Erste Arbeiten gibt es von SCHNAASE [3] und KRÖGER [32]. Das Zustandsdiagramm des Systems ZnS/MnS [33] ist in Abb. 5-21 dargestellt. Es weist die beiden polymorphen Modifikationen des Zinksulfids, Zinkblende und Wurtzit, sowie die einzige im betrachteten Temperaturbereich stabile Modifikation des MnS (Kochsalz-Typ) aus. Dementsprechend gibt es drei Existenzbereiche fester Lösungen (Homogenitätsgebiete) im Phasendiagramm: $(\text{Mn,Zn})\text{S}$ (Wurtzit-Typ) mit bis zu ca. 60 Mol% MnS , $\text{ZnS}(\text{MnS})$ (Zinkblende-Typ) mit bis zu ca. 10 Mol% MnS und $\text{MnS}(\text{ZnS})$ (Kochsalz-Typ) mit bis zu ca. 10 Mol% ZnS . Reines ZnS wandelt sich bei 1020 °C reversibel von der Zinkblende- in die Wurtzit-Modifikation um. Im System ZnS/MnS sind die beiden MnS -haltigen Modifikationen durch ein mit sinkender Temperatur immer breiter werdendes Zweiphasengebiet getrennt.

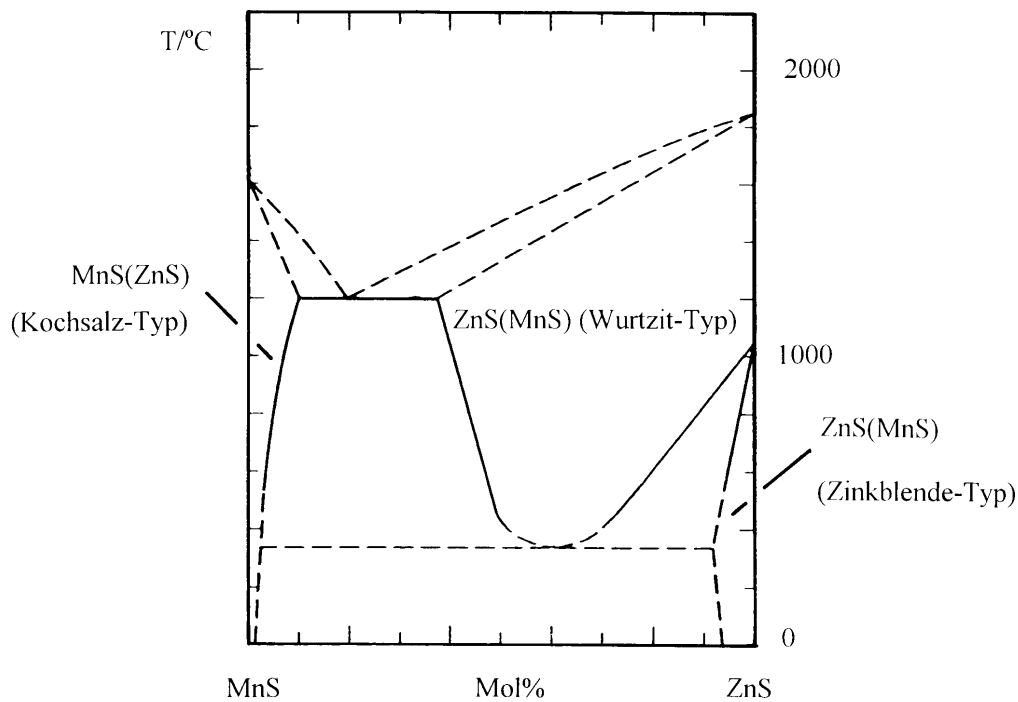


Abb. 5-21: Phasendiagramm des Systems MnS/ZnS nach [33].

5.3.2 Transportversuche

Die experimentellen Bedingungen und Ergebnisse der durchgeführten Transportexperimente sind in Tab. 5-7 zusammengestellt. Alle Transportexperimente im System MnS/ZnS wurden von 1000 nach 900 $^{\circ}\text{C}$ mit dem Transportmittel I_2 durchgeführt. Der obere Teil der Tabelle enthält die Ergebnisse von einheitlich ca. 70 Stunden dauernden Transportexperimenten. Im unteren Teil der Tabelle sind die Ergebnisse einiger länger andauernder Versuche zusammengestellt.

Abb. 5-22 zeigt eine Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme eines $(\text{Mn,Zn})\text{S}$ -Mischkristalles (Wurtzit-Typ). Die hexagonale Kristallform ist gut zu erkennen. Die Farbe der Mischkristalle variiert mit steigendem MnS -Gehalt von gelb über orange nach rot. In Abb. 5-23 ist ein Mischkristall der Wurtzit-Phase mit einem MnS -Gehalt von 10 Mol% abgebildet, dieser ist orange gefärbt, während der Mischkristall mit 37 Mol% MnS in Abb. 5-24 schon deutlich roter gefärbt ist.

Tab. 5-7: Transportversuche im System MnS/ZnS (TM: I₂, 1000 → 900 °C).

Exp.	ABK x_{ZnS}	Transportdauer [h] Transportrate [mg/h]	SBK	Kristallfarbe	Gitterkonstanten [pm]
Experimente mit Transportdauer von ca. 3 Tagen					
SK-118	0,4	71 2,0	Mn _{0,18} Zn _{0,82} S (Wz)	orange	a=385,48(11) c=629,82(17) V=81,05(4)
SK-137	0,6	ca. 72 15,8	Mn _{0,03-0,05} Zn _{0,95-0,97} S (Zb) Mn _{0,11-0,15} Zn _{0,85-0,89} S (Wz)	gelb-orange orange	- -
SK-115	0,7	71 8,6	Mn _{0,09} Zn _{0,91} S (Wz)	orange	a=384,01(4) c=628,17(7) V=80,221(18)
SK-114	0,8	71 17,8	Mn _{0,10} Zn _{0,90} S (Wz)	orange	a=383,89(8) c=628,11(12) V=80,165(22)
SK-113	0,9	71 20,0	Mn _{0,07} Zn _{0,93} S (Wz) Mn _{<0,02} Zn _{>0,98} S (Zb)	orange gelb-orange	a=383,10(12) c=627,05(20) V=79,90(4) a=541,621(11) V=158,886(5)
Experimente mit längerer Transportdauer					
SK-73	0,1	119 1,6	Mn _{0,39} Zn _{0,61} S (Wz) Mn _{>0,98} Zn _{<0,02} S (NaCl)	orange-rot schwarz	a=389,20(3) c=634,07(12) V=83,18(2) a=522,53(8) V=142,67(7)
SK-91	0,2	119 1,2	Mn _{0,52} Zn _{0,48} S (Wz) Mn _{>0,98} Zn _{<0,02} S (NaCl)	orange-rot schwarz	a=390,85(5) c=635,89(16) V=84,12(2) a=522,07(8) V=142,30(7)
SK-72	0,5	144 9,1	Mn _{0,37} Zn _{0,63} S (Wz)	orange-rot	a=387,65(17) c=632,62(46) V=82,33(7)
SK-71	0,9	144 12,8	Mn _{0,11} Zn _{0,89} S (Wz)	orange	a=383,62(3) c=627,63(6) V=79,99(1)

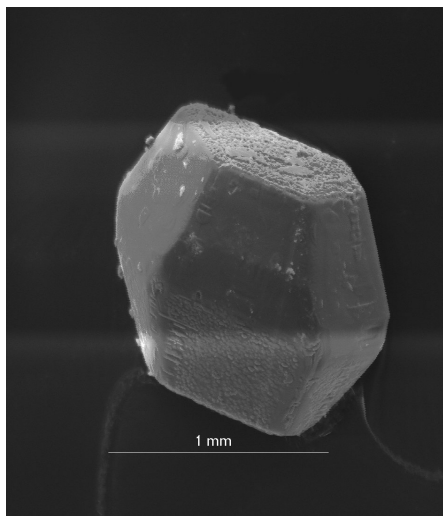


Abb. 5-22: REM-Aufnahme eines $\text{Mn}_{0,18}\text{Zn}_{0,82}\text{S}$ -Kristalles in Wurtzit-Struktur (Probe SK-118).

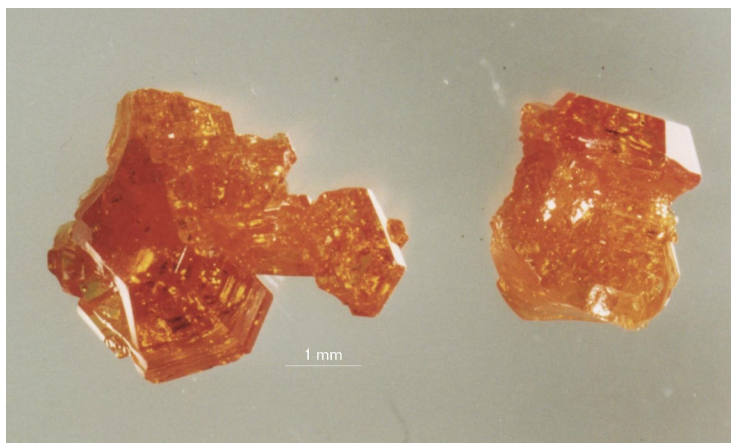


Abb. 5-23: $\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,90}\text{S}$ -Kristalle in Wurtzit-Struktur (Probe SK-114).



Abb. 5-24: $\text{Mn}_{0,37}\text{Zn}_{0,63}\text{S}$ -Kristall in Wurtzit-Struktur (Probe SK-72).

Transportwaageversuche im quasibinären System MnS/ZnS sind in Tab. 5-8 zusammengestellt. Die Experimente auf der Transportwaage wurden ebenfalls von 1000 nach 900 °C durchgeführt, dabei wurde die ABK-Zusammensetzung variiert.

Tab. 5-8: Transportwaageexperimente im System MnS/ZnS (TM: I₂).

Exp.	ABK Gesamt- menge [g]	Transport- temperatur [°C]	Transport- dauer [h] Transport. Menge [g]	Transport- strecke [cm] Stempel- Schneide- Abstand [cm]	SBK	Transport- rate [mg/h]
TWSK158A	Mn _{0,2} Zn _{0,8} S	1000→900	370 1,86	18 18,5	Mn _{0,19} Zn _{0,81} S (Wz)	10,2 bis 3,7 *
TWSK174C	Mn _{0,7} Zn _{0,3} S	1000→900	360 1,48	18 18,5	Mn _{0,47} Zn _{0,53} S (Wz) Mn _{>0,98} Zn _{<0,02} S (NaCl)	6,9 2,7

5.3.3 Auswertung und Diskussion

Alle Phasen des Systems MnS/ZnS konnten mittels des Chemischen Transports abgeschieden werden. Wie ersichtlich, übt die Zusammensetzung des Ausgangsbodenkörpers einen Einfluß auf den Senkenbodenkörper aus. Qualitativ im Einklang mit der thermodynamischen Erwartung (Abb. 5-25), kommt es in allen Fällen zu einer Anreicherung von ZnS in der Senke (Abb. 5-26, links), da die Löslichkeitsdifferenz $\Delta\lambda$ von ZnS im Transporttemperaturgradienten wesentlich höher ist als $\Delta\lambda$ von MnS. Der Transport von Zn und Mn verläuft über die Diiodide, während die Dimere Zn₂I₄ und Mn₂I₄ nur eine untergeordnete Rolle spielen, da die Partialdruckkurven dieser Spezies relativ flach verlaufen. Auch die Transportraten werden mit steigendem ZnS-Gehalt im Ausgangsbodenkörper deutlich höher (Abb. 5-26, rechts). In einem Fall (Versuch SK-113) treten die beiden bei der Abscheidungstemperatur von 900°C miteinander koexistierenden polymorphen Formen (Mn,Zn)S (Wurtzit) und ZnS(MnS) (Zinkblende) nebeneinander auf. Im Einklang mit dem Phasendiagramm wird dies nur bei einem sehr Zn-reichen Ausgangsbodenkörper beobachtet. Aus ZnS-ärmeren Bodenkörpern hingegen scheidet sich stets die Wurtzit-Phase ab. Länger andauernde Experimente mit geringem ZnS-Anteil in der Quelle führen zu zweiphasigen Bodenkörpern, einer (Mn,Zn)S-Wurtzit-Phase und einer MnS-reichen Phase im Kochsalz-Typ.

* Transportrate nicht konstant

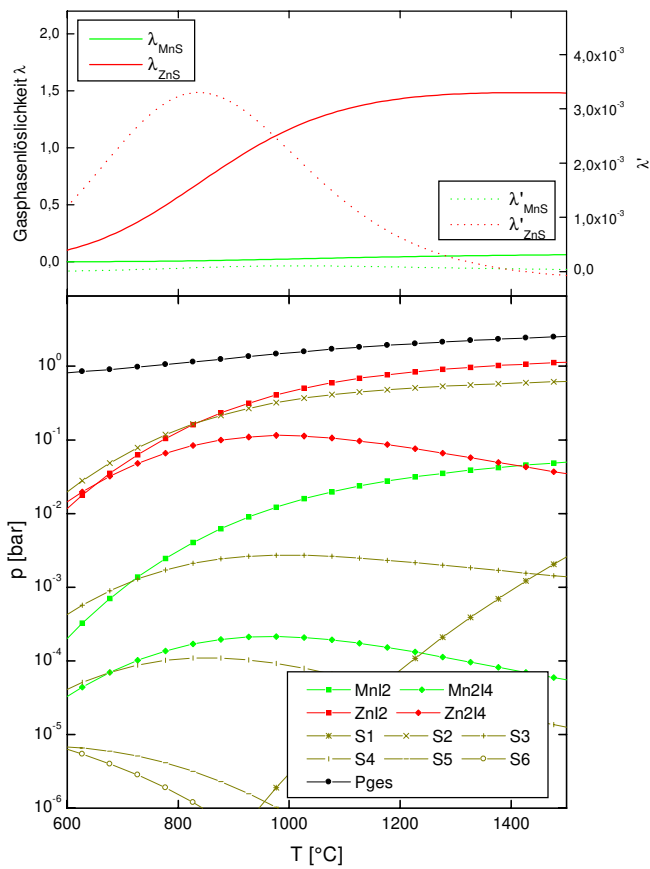


Abb. 5-25: Gasphasenlöslichkeit λ und λ' von MnS und ZnS und Partialdrücke der Gasphasenspezies als Funktion der Temperatur im System MnS/ZnS mit I_2 ($a_{\text{Mn}} = a_{\text{Zn}} = 0,5$).

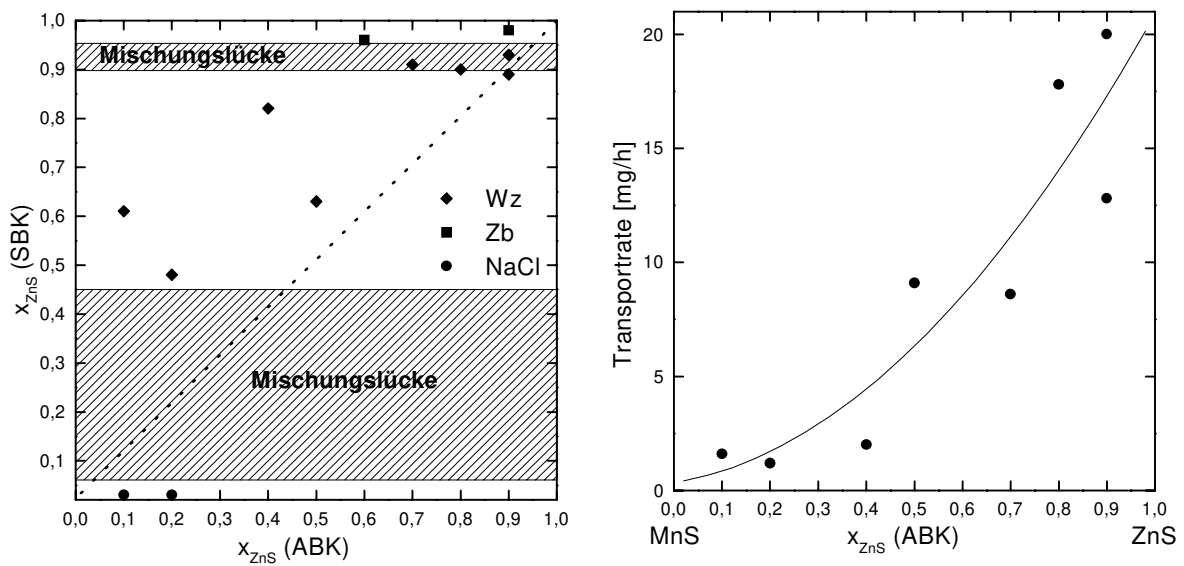


Abb. 5-26: (links) SBK-Zusammensetzung als Funktion der ABK-Zusammensetzung im System MnS/ZnS. Die gestrichelte Linie entspricht einem kongruenten Transport. (rechts) Transportraten im System MnS/ZnS als Funktion der Zusammensetzung des ABK.

Die ermittelten Gitterkonstanten der Wurtzit-Phase, welche mit steigendem ZnS -Gehalt kleiner werden, und die daraus berechneten Zellvolumina lassen sich im Sinne der VEGARDSchen Geraden sehr gut mit der Mischphasenzusammensetzung korrelieren (Abb. 5-27).

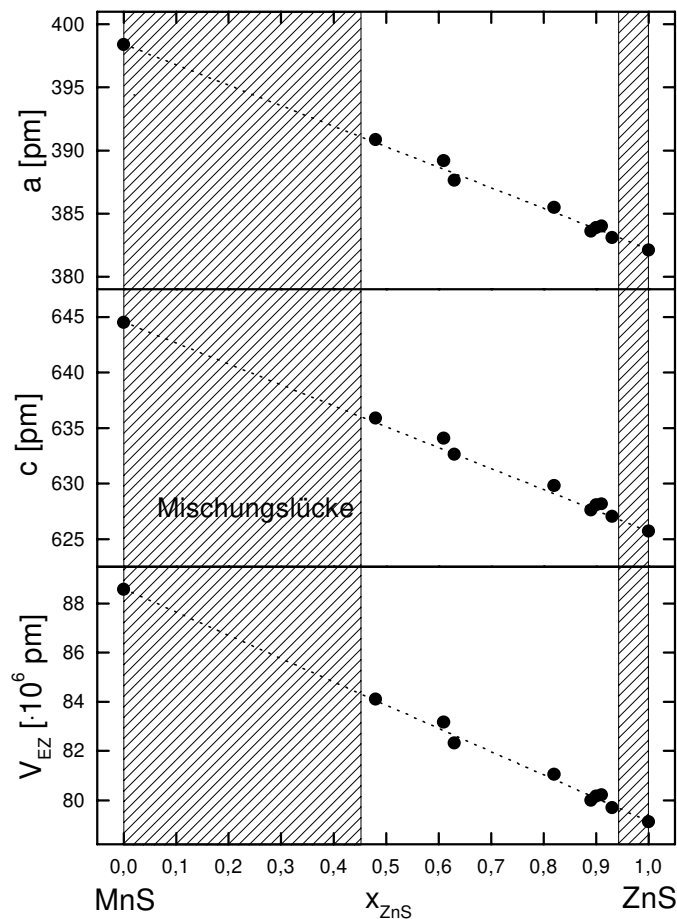


Abb. 5-27: Gitterkonstanten a und c und das Zellvolumen der Wurtzit-Phase als Funktion der Zusammensetzung im System MnS/ZnS .

Mit der Transportwaage wurden Untersuchungen an Bodenkörpern mit unterschiedlichen ZnS -Anteilen vorgenommen (siehe Tab. 5-8). Die Transportwaageexperimente, bei denen in Abb. 5-28 die transportierte Menge als Funktion der Zeit aufgetragen ist, bestätigen die Transportversuche SK-115 und SK-91 und zeigen, daß die Phasen nacheinander abgeschieden werden. Ist der ABK ZnS -reich, wie in Experiment TWSK158A, scheidet sich nur die Wurtzit-Phase ab. Dabei ist am Beginn des Transportes die Transportrate höher (10,2 mg/h), da zuerst hauptsächlich das ZnS transportiert wird. Wenn der QBK ZnS -ärmer geworden ist,

verlangsamt sich der Transport (3,7 mg/h). Bei dem Transportwaageexperiment TWSK147C wurde ein MnS-reicher ABK eingesetzt. Hier scheidet sich zuerst die Wurtzit-Phase mit einer Transportrate von 6,9 mg/h ab. Wenn der QBK fast nur noch aus MnS besteht, scheidet sich auf der SBK-Seite MnS(ZnS) als NaCl-Phase mit einer Transportrate von 2,7 mg/h ab. Das aufeinanderfolgende Abscheiden der beiden Phasen ist in der Ampulle (vgl. Abb. 5-29) gut zu erkennen. In der Ampullenspitze hat sich die orangefarbige Wurtzit-Phase abgeschieden. Auf diese Phase ist darauf die schwarze NaCl-Phase aufgewachsen.

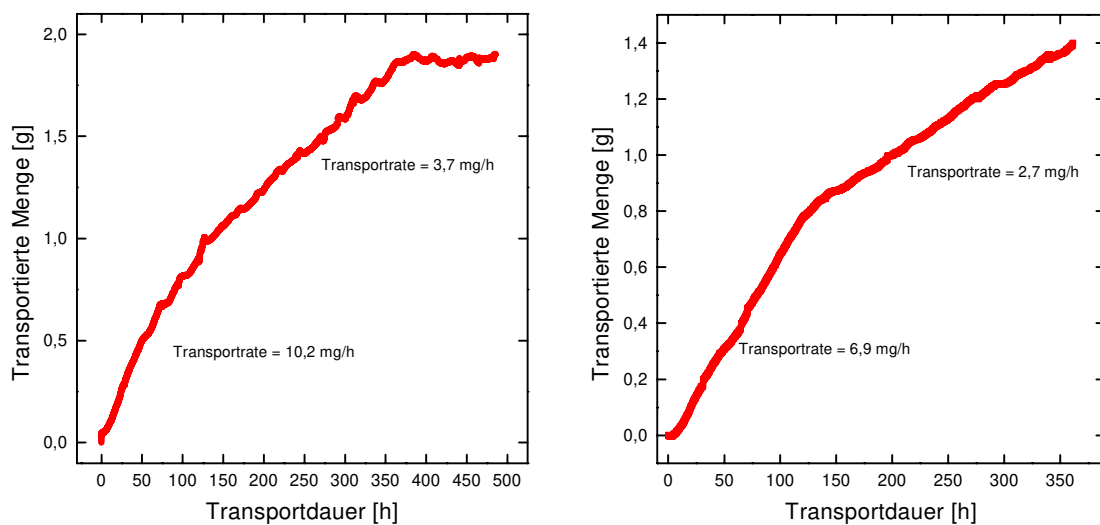


Abb. 5-28: (links) Transportwaageexperiment TWSK158A (1000 \rightarrow 900 $^{\circ}\text{C}$).
(rechts) Transportwaageexperiment TWSK174C (1000 \rightarrow 900 $^{\circ}\text{C}$).

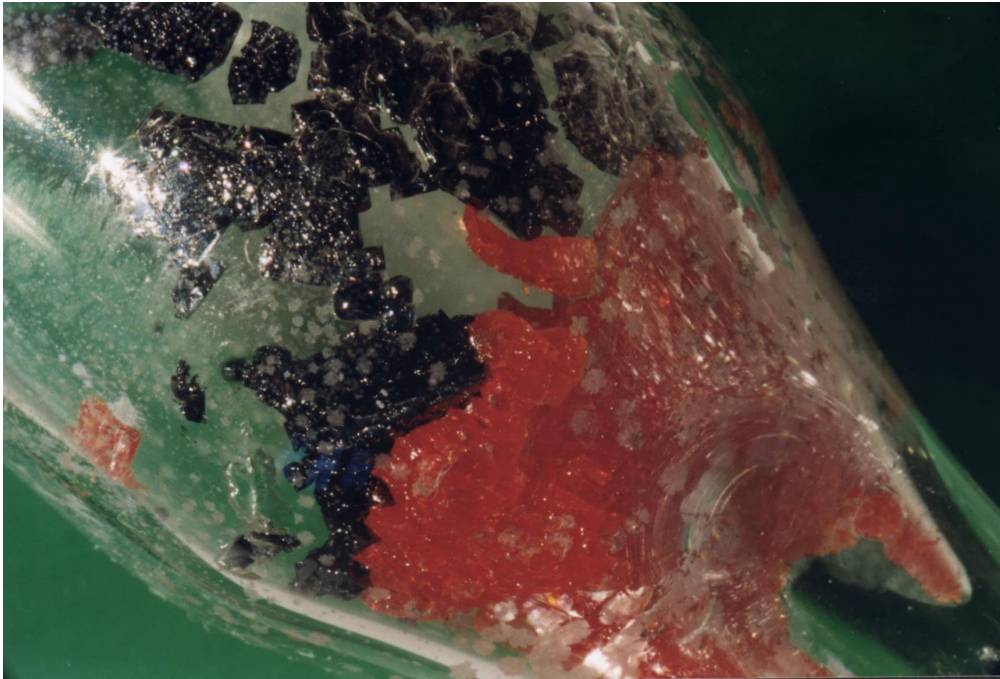


Abb. 5-29: SBK-Seite der Ampulle des Transportwaageexperiment TWSK174A. Die orange Wurtzit-Phase in der Ampullenspitze hat sich zuerst abgeschieden, danach kam die schwarze Kochsalz-Phase.

Ein Vergleich mit den thermodynamischen Modellrechnungen zeigt, daß bei einem Bodenkörper mit hohem MnS-Gehalt die Gasphasenlöslichkeit λ_{MnS} und die zur Transportrate proportionale differentielle Gasphasenlöslichkeit λ'_{MnS} größer werden als die von ZnS (siehe Abb. 5-30). Entsprechend dem Experiment würde sich ein MnS-reicher Bodenkörper abscheiden. Da die Aktivitäten der Bodenkörper nicht bekannt sind und die K_p -Methode nur einen Bodenkörper betrachtet, sind nur qualitative Aussagen zu treffen.

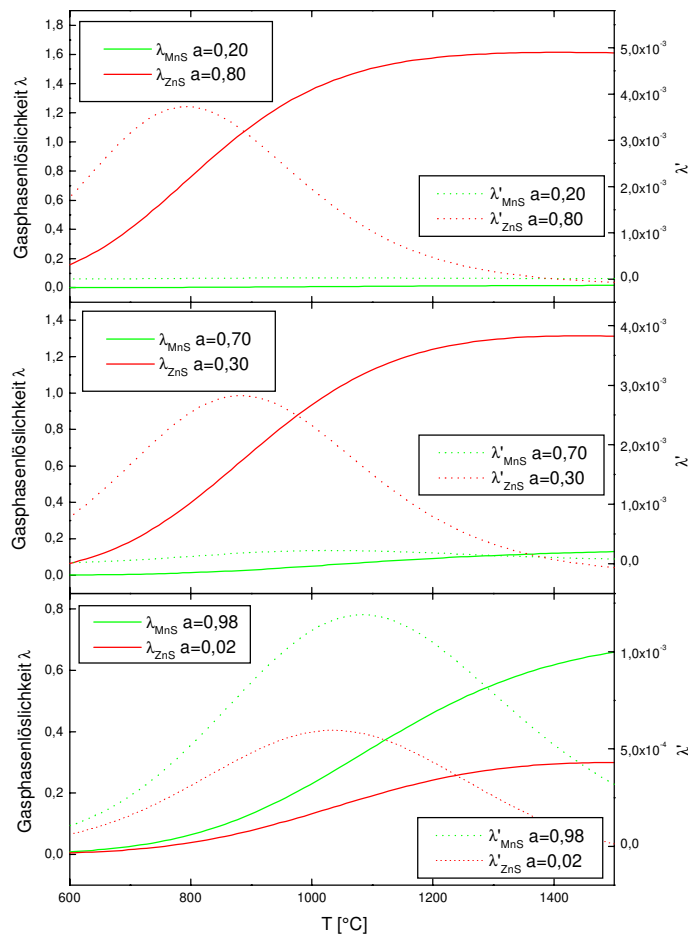


Abb. 5-30: Gasphasenlöslichkeit λ und λ' bei verschiedenen ABK-Zusammensetzungen als Funktion der Temperatur im System MnS/ZnS.

ZnS(MnS)-Kristalle mit sehr geringem MnS-Gehalt (< 3 Mol%) sind gelblich gefärbt. Mit steigendem MnS-Gehalt sind die Mischkristalle orange bis rot gefärbt. Abb. 5-31 zeigt ZnS(MnS)-Kristalle (Probe SK-137) mit unterschiedlichem MnS-Gehalt. Die gelben Kristalle haben einen MnS-Gehalt von unter 3 Mol% und zeigen eine orangefarbene Lumineszenz, wenn mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm angeregt wird. Dabei tritt Mn^{2+} als Aktivatorion mit dem Wirtsgitter ZnS in Wechselwirkung [34]. ZnS mit Mn^{2+} dotiert wird auch als Elektrolumineszenz-Leuchtstoff eingesetzt [35], hierbei wird die Lumineszenz durch ein elektrisches Feld angeregt. Dieser Leuchtstoff findet Anwendung in sogenannten ACTFEL-Displays (ACTFEL = alternating current thin film electroluminescence = Dünnschicht-Wechselstrom-Elektrolumineszenz).



Abb. 5-31: $(\text{Mn,Zn})\text{S}$ -Mischkristalle in Wurtzit- und Zinkblende-Struktur mit inhomogener Zusammensetzung (Probe SK-137). Die gelben Kristalle haben einen MnS-Gehalt von weniger als 3 Mol% und zeigen eine orangefarbene Lumineszenz, wenn sie mit UV-Licht (366 nm) angeregt werden.

5.4 Chemischer Transport im quasibinären System FeS/ZnS [2]

Die Untersuchungen in Kapitel 5.2 über den Transport von FeS zeigten, daß eine Abscheidung von Kristallen nur bei Temperaturen unter 800°C ohne starken Quarzangriff erfolgt. Die Transportraten und die Gasphasenlöslichkeit für das reine FeS liegen aber um ein Vielfaches unter dem des reinen ZnS. Es ist somit in dem quasibinären System FeS/ZnS ebenfalls ein geringerer Anteil Eisen in der Gasphase zu erwarten, der durch die Gasphasenspezies des Zinks stark „verdünnt“ wird. Somit sollte der Quarzangriff erst bei deutlich höheren Temperaturen erfolgen.

5.4.1 Phasendiagramm

Das Zustandsdiagramm des Systems FeS/ZnS [36] ist dem des Systems MnS/ZnS recht ähnlich, da auch hier drei Bereiche fester Lösungen auftreten (Abb. 5-32). Allerdings sind die Bereiche (Fe,Zn)S (Zinkblende-Typ) und (Fe,Zn)S (Wurtzit-Typ) nur durch ein sehr schmales Zweiphasengebiet getrennt. Interessant ist für die präparative Arbeit der Bereich mit einem FeS-Gehalt kleiner 40 Mol%, da hier bei Temperaturen oberhalb 894 °C die Wurtzit-Phase stabil ist und unterhalb die Zinkblenden-Struktur vorliegt. Als Unterschied auf der strukturell-chemischen Seite ist anzumerken, daß FeS im Gegensatz zu MnS im Nickelarsenid-Typ kristallisiert. Unterhalb von 138 °C liegt FeS in der NiAs-Überstruktur Troilit vor. FeS kann max. 1 Mol% ZnS in die Struktur einbauen.

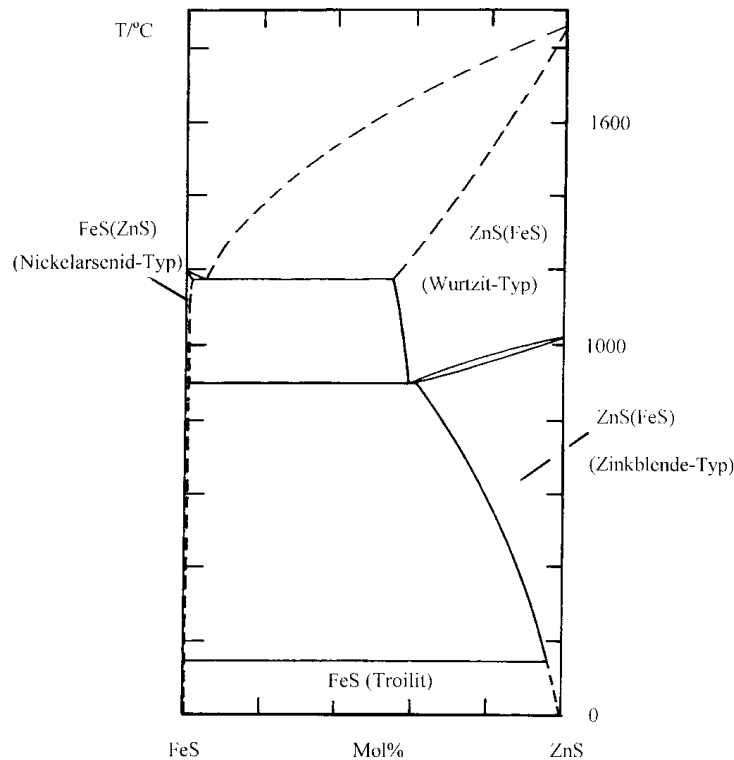


Abb. 5-32: Phasendiagramm des Systems FeS/ZnS nach [36].

5.4.2 Transportversuche

Die experimentellen Bedingungen und Versuchsergebnisse zu diesem System sind in Tab. 5-9 zusammengestellt. Als Transportmittel diente Iod. Entsprechend den eingangs gemachten Überlegungen zum Phasendiagramm wurden die Abscheidungstemperaturen variiert, um sowohl die Zinkblenden-Phase als auch die Wurtzit-Phase abzuscheiden. Es zeigte sich, daß der Quarzangriff in dem quasibinären System deutlich niedriger war als in dem binären System FeS . Nur bei Bodenkörpern mit hohem FeS -Gehalt wurden die Ampullen zum Teil stark angegriffen.

Abb. 5-33 zeigt einen säulenförmig gewachsenen FeS -Kristall (Troilit). Die goldglänzenden FeS -Kristalle sind sehr klein ($< 1 \text{ mm}$). Die braun-schwarzen $(\text{Fe},\text{Zn})\text{S}$ -Kristalle im Wurtzit- (Abb. 5-34) und Zinkblende-Typ sind zwischen 1 und 10 mm groß.

Tab. 5-9: Transportversuche im System FeS/ZnS (TM: I₂).

Exp.	ABK x_{ZnS}	Transportdauer [h] Transportrate [mg/h]	SBK	Kristallfarbe	Gitterkonstanten [pm]
Quelle → Senke: 900 → 800 °C					
SK-90	0,4	119 6,4	Fe _{0,13} Zn _{0,87} S (Zb)	grau-schwarz	a=541,48(4) V=158,76(4)
SK-120	0,7	70 11,4	Fe _{0,19} Zn _{0,81} S (Zb)	grau-schwarz	a=541,07(4) V=158,399(20)
SK-121	0,8	70 9,2	Fe _{0,13} Zn _{0,87} S (Zb)	grau-schwarz	a=541,43(7) V=158,72(4)
SK-122	0,9	70 10,3	Fe _{0,05} Zn _{0,95} S (Zb)	bräunlich-schwarz	a=541,348(2) V=158,646(10)
Quelle → Senke: 1000 → 900 °C					
SK-37	0,09	167 2,7	Fe _{0,34} Zn _{0,66} S (Wz)	grau-schwarz	a=383,52(13) c=626,70(14) V=79,83(5)
			Fe _{>0,99} Zn _{<0,01} S (Tr)	goldglänzend	a=597,4(3) c=1150,8(11) V=355,6(3)
SK-77	0,2	338 < 0,1	Fe _{>0,99} Zn _{<0,01} S (Tr)	goldglänzend	a=596,7(8) c=1176,3(8) V=362,7 *
SK-35	0,5	167 9,0	Fe _{0,33} Zn _{0,67} S (Wz)	grau-schwarz	a=383,21(18) c=626,79(19) V=79,71(6)
SK-59	0,67	143 6,7	Fe _{0,08} Zn _{0,92} S (Wz) [†]	grau-schwarz	a=382,76(11) c=626,1(3) V=79,43(5)
			Fe _{0,19} Zn _{0,81} S (Zb)	grau-schwarz	a=541,28(2) V=158,59(2)
SK-58	0,8	143 5,9	Fe _{0,14} Zn _{0,86} S (Zb)	grau-schwarz	a=541,06(1) V=158,39(1)
SK-57	0,83	143 9,0	Fe _{0,12} Zn _{0,88} S (Zb)	grau-schwarz	a=541,08(2) V=158,41(2)

* Einkristallaufnahme

[†] Zusammensetzung röntgenographisch ermittelt

SK-36	0,91	167 6,7	$\text{Fe}_{0,10}\text{Zn}_{0,90}\text{S}$ (Zb)	grau-schwarz	$a=541,37(1)$ $V=158,67(1)$
Quelle → Senke: 1100 → 1030 °C					
SK-133	0,6	70 0,8	$\text{Fe}_{0,30}\text{Zn}_{0,70}\text{S}$ (Wz)	grau-schwarz	$a=383,18(13)$ $c=626,4(3)$ $V=79,65(4)$
SK-134	0,7	70 4,1	$\text{Fe}_{0,18}\text{Zn}_{0,82}\text{S}$ (Wz)	grau-schwarz	$a=383,22(13)$ $c=626,7(4)$ $V=79,70(5)$
SK-135	0,8	70 8,8	$\text{Fe}_{0,20}\text{Zn}_{0,80}\text{S}$ (Wz)	grau-schwarz	$a=383,16(7)$ $c=626,71(16)$ $V=79,680(24)$
SK-136	0,9	70 0,6	$\text{Fe}_{0,10}\text{Zn}_{0,90}\text{S}$ (Wz)	grau-schwarz	$a=382,51(8)$ $c=625,40(18)$ $V=79,25(3)$

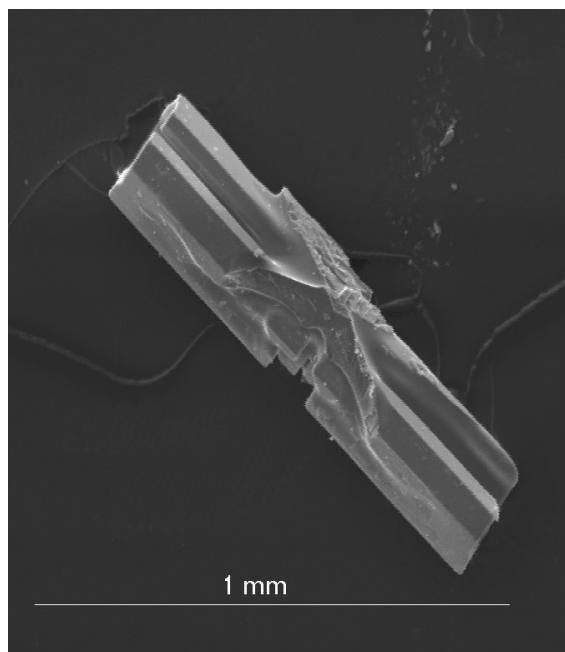


Abb. 5-33: REM-Aufnahme eines FeS -Kristalls (Troilit).

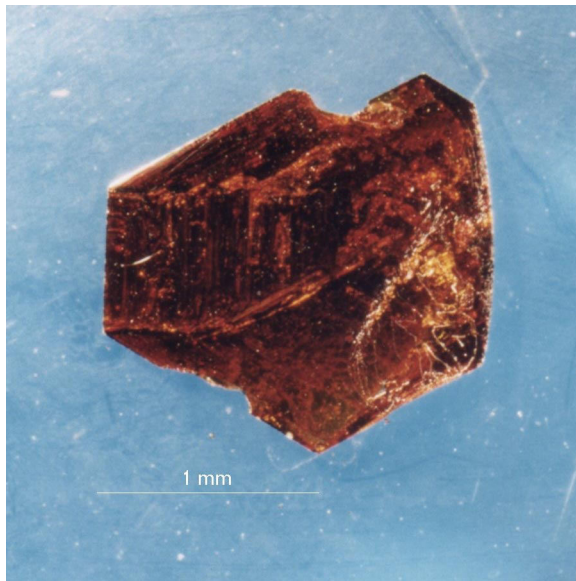


Abb. 5-34: $\text{Fe}_{0,10}\text{Zn}_{0,90}\text{S}$ -Kristall in Wurtzit-Struktur (Probe SK-136).

5.4.3 Auswertung und Diskussion

Im System FeS/ZnS wurden mittels des Chemischen Transports drei verschiedene Phasen abgeschieden. Auch in diesem System wird eine Anreicherung von ZnS in der Senke beobachtet. Thermodynamische Modellrechnungen bestätigen dies, da von ZnS die Löslichkeitsdifferenz $\Delta\lambda$ im Transporttemperaturgradienten wesentlich größer ist (Abb. 5-35). Als Transportgasphasenspezies fungieren hauptsächlich die Diiodide von Fe und Zn. Die Partialdruckkurve vom FeI_3 verläuft sehr flach und hat einen sehr niedrigen Partialdruck, so daß die Iodide des dreiwertigen Eisens unbedeutend für den Chemischen Transport sind.

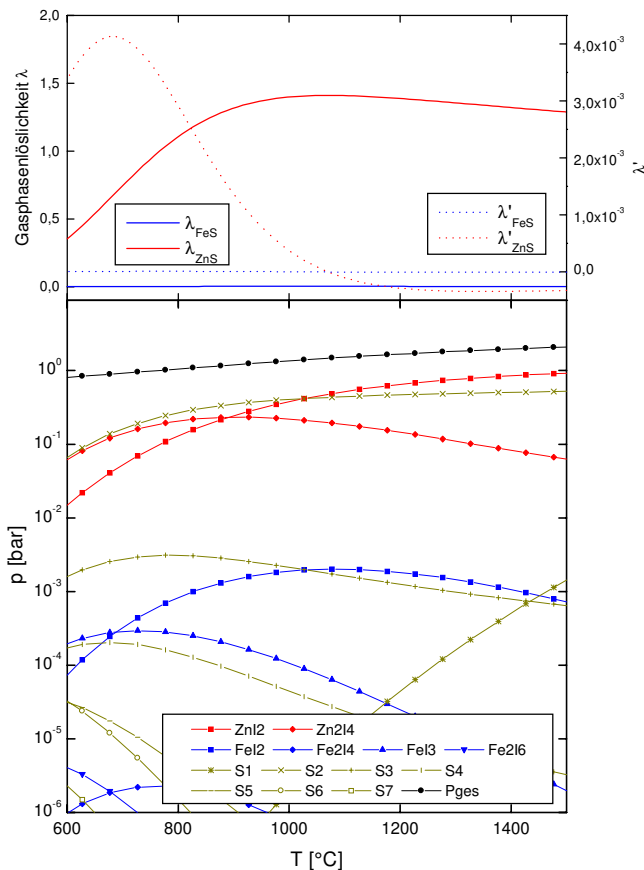


Abb. 5-35: Gasphasenlöslichkeit λ und λ' von FeS und ZnS und Partialdrücke der Gasphasenspezies als Funktion der Temperatur im System FeS/ZnS mit I_2 ($a_{\text{Fe}} = a_{\text{Zn}} = 0,5$).

Eine Abscheidung bei 800 $^{\circ}\text{C}$ führt im Einklang mit dem Phasendiagramm stets zu ZnS-reichen Mischphasen im Zinkblende-Typ. Eine um 100 $^{\circ}\text{C}$ höhere Abscheidungs-temperatur führt je nach ZnS-Gehalt zu ZnS-reichen Mischphasen im Wurtzit- oder Zinkblende-Typ. Auch dies befindet sich im Einklang mit dem Phasendiagramm. Eine Abscheidung bei 1030 $^{\circ}\text{C}$ führt in allen Fällen zur Zn-reichen Wurtzit-Phase. Röntgen-Einkristallaufnahmen der FeS-Kristalle zeigen, daß FeS in der bei Raumstruktur stabilen Troilit-Phase (NiAs-Überstruktur) vorliegt. Wie in Abb. 5-36 ersichtlich, kommt es auch in diesem System zu einer Anreicherung von ZnS im SBK. Allerdings kann aufgrund der großen Mischungslücke nur der Bereich mit hohen ZnS-Gehalten betrachtet werden. Hier reichert sich unabhängig von der Temperatur im Senkenraum ZnS relativ zu FeS an.

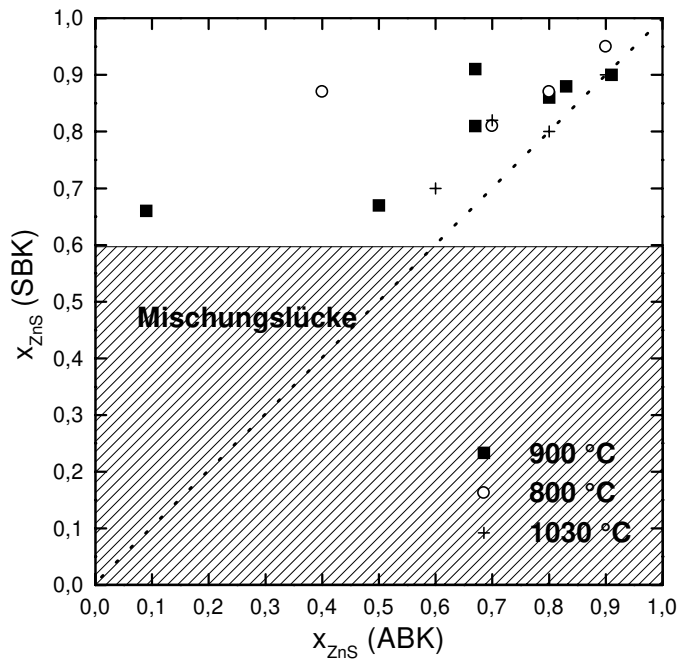


Abb. 5-36: SBK-Zusammensetzung als Funktion der ABK-Zusammensetzung im System FeS/ZnS bei verschiedenen Senktemperaturen. Die gestrichelte Linie entspricht einem kongruenten Transport.

In Abb. 5-37 sind die Gitterparameter der Zinkblende-Phase gegen die Mischphasenzusammensetzung aufgetragen. Für das in der Literatur beschriebene metastabile kubische FeS wird von DE MEDICIS [5] eine Gitterkonstante $a = 541,9 \text{ pm}$ angegeben. Dieser Wert ist experimentell bedingt stark fehlerbehaftet und kann nur als grobe Näherung für das Ende der VEGARDSchen Geraden angesehen werden. Der gleiche Autor gibt für das kubische FeS aber auch eine Gitterkonstante mit bis zu $542,6 \text{ pm}$ an. Mit einer Abweichung von bis zu $0,2 \text{ pm}$ sind die verfeinerten Gitterkonstanten der transportierten Produkte (SBK) im Einklang mit der VEGARDSchen Geraden, da aufgrund der großen Mischungslücke nur ein kleiner Ausschnitt der Mischphasenzusammensetzung betrachtet werden kann. Die Gitterparameter der Wurtzit-Phase zeigen hingegen eine noch bessere Korrelation mit der Mischphasenzusammensetzung (vgl. Abb. 5-38).

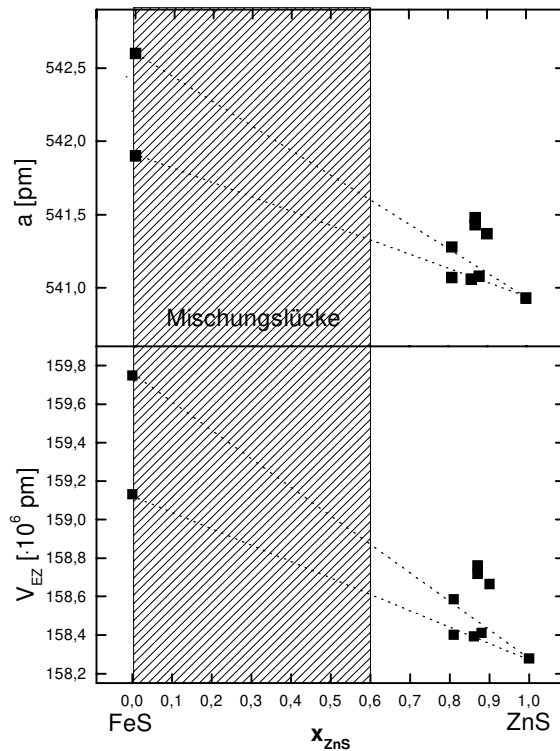


Abb. 5-37: Gitterkonstanten a und c und das Zellvolumen der Zinkblende-Phase als Funktion der Zusammensetzung im System FeS/ZnS. Die gestrichelte Linie stellt die VEGARDSche Gerade dar, die Gitterkonstante a für das metastabile FeS im Zinkblende-Typ variiert.

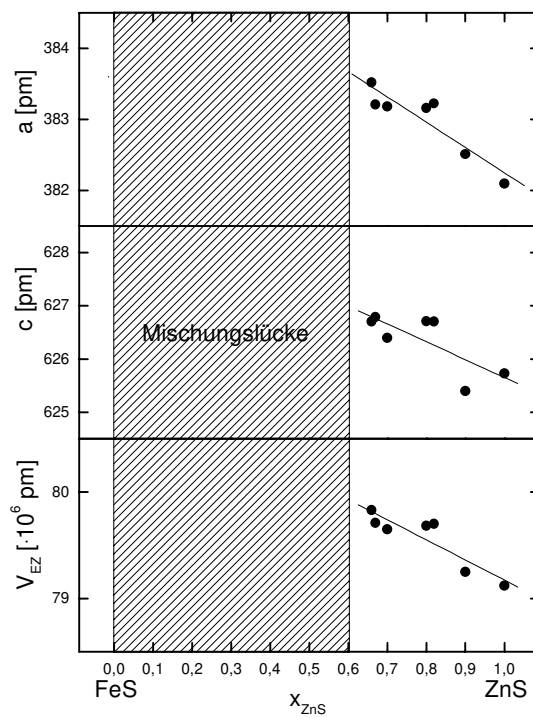


Abb. 5-38: Gitterkonstanten a und c und das Zellvolumen der Wurtzit-Phase als Funktion der Zusammensetzung im System FeS/ZnS.

5.5 Chemischer Transport im quasibinären System FeS/MnS [2]

5.5.1 Phasendiagramm

Das Phasendiagramm des Systems FeS/MnS [37, 38] ist den beiden zuvor beschriebenen Phasendiagrammen (Abb. 5-21, Abb. 5-32) recht ähnlich. Es treten keine Verbindungs-bildungen auf, hingegen eine beträchtliche Löslichkeit im festen Zustand von FeS in MnS im Kochsalz-Typ (Abb. 5-39). Bei den für den Chemischen Transport relevanten Temperaturen lassen sich bis ca. 45 Mol% FeS in MnS (NaCl-Typ) einbauen. Dagegen kann im FeS (NiAs-Typ) nur relativ wenig Fe durch Mn ersetzt werden (maximal 5 Mol%).

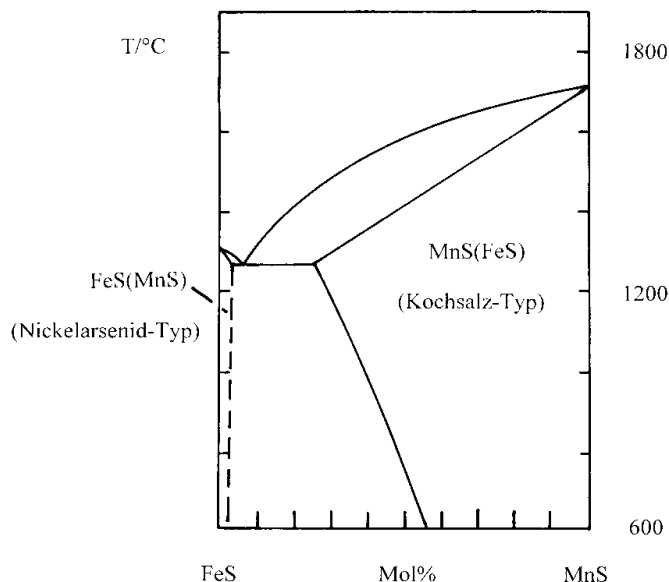


Abb. 5-39: Phasendiagramm des Systems FeS/MnS nach [37].

5.5.2 Transportversuche

In Tab. 5-10 sind die Versuchsergebnisse zu diesem System zusammengestellt. Dabei wurde mit dem Transportmittel I_2 von 1000 nach 900 $^{\circ}\text{C}$ transportiert.

Die Troilit-Kristalle (FeS) waren sehr klein ($< 1 \text{ mm}$) und goldglänzend. Die (Fe,Mn)S-Kristalle in der Kochsalz-Struktur zeigten eine grau-schwarze Farbe und waren bis 3 mm groß.

Tab. 5-10: Transportversuche im System FeS/MnS (TM: I₂, 1000 → 900 °C).

Exp.	ABK	Transportdauer [h]	SBK	Kristallfarbe	Gitterkonstanten
	x _{MnS}	Transportrate [mg/h]			[pm]
SK-119	0,2	70	(Fe,Mn)S (NaCl)	grau-schwarz	- *
		0,8	Fe _{0,93} Mn _{0,07} S (Tr)	goldglänzend	a=599,12(10) c=1156,9(4) V=359,62(11)
SK-98	0,3	143	Fe _{0,49} Mn _{0,51} S (NaCl)	grau-schwarz	- *
		0,6	Fe _{0,92} Mn _{0,08} S (Tr)	goldglänzend	a=599,23(10) c=1156,0(4) V=359,47(12)
SK-123	0,6	70	Fe _{0,41} Mn _{0,59} S (NaCl)	grau-schwarz	a=516,50(19)
		0,7			V=137,79(9)
SK-93	0,7	143	Fe _{0,34} Mn _{0,66} S (NaCl)	grau-schwarz	a=518,81(12)
		4,0			V=139,64(5)
SK-125	0,8	70	Fe _{0,31} Mn _{0,69} S (NaCl)	grau-schwarz	a=518,19(5)
		2,2			V=139,14(3)
SK-74	0,9	145	Fe _{0,12} Mn _{0,88} S (NaCl)	grau-schwarz	a=520,90(13)
		3,2			V=141,34(6)

5.5.3 Auswertung und Diskussion

(Mn,Fe)S-Mischkristalle im NaCl-Typ sowie FeS als Troilit lassen sich in diesem System mittels des Chemischen Transports abscheiden. Bei MnS-armen (< 50 Mol% MnS) Ausgangsbodenkörpern (Versuche SK-98, SK-119) werden zwei Phasen in der Senke beobachtet, das MnS (NaCl-Typ) mit beträchtlichen Mengen an gelöstem FeS (bis 50 Mol% FeS) und die Troilit-Phase des FeS mit nur sehr geringen Anteilen an MnS (< 8 Mol% MnS). Wird der eingesetzte Bodenkörper MnS-reicher (> 50 Mol% MnS), führt dies zu einer Abscheidung von nur einer Phase ((Mn,Fe)S-Mischkristall im Kochsalz-Typ).

Thermodynamische Berechnungen (Abb. 5-40) zeigen, daß das MnS deutlich besser transportiert werden sollte als das FeS. Hierbei wird der Chemische Transport hauptsächlich über die Diiodide MnI₂ und FeI₂ abgewickelt. Man beobachtet jedoch einen annähernd kongruenten Transport (Abb. 5-41). Nur bei einem sehr hohen FeS-Anteil im ABK entsteht

* Mengenanteil zu gering für Gitterkonstantenbestimmung

überwiegend FeS (SK-98, SK-119). Dieses stimmt mit den thermodynamischen Rechnungen überein, die zeigen, daß die Gasphasenlöslichkeiten λ und λ' von FeS nur bei einem sehr hohen Anteil größer als die von MnS werden (Abb. 5-42).

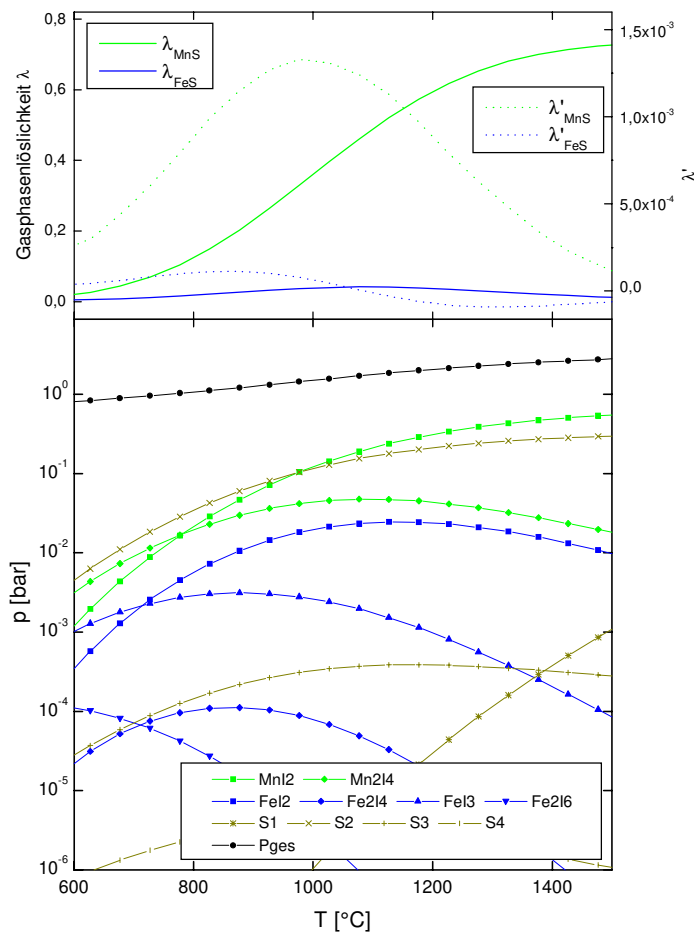


Abb. 5-40: Gasphasenlöslichkeit λ und λ' von FeS und MnS und Partialdrücke der Gasphasenspezies als Funktion der Temperatur im System FeS/MnS mit I_2 ($a_{\text{Fe}} = a_{\text{Mn}} = 0,5$).

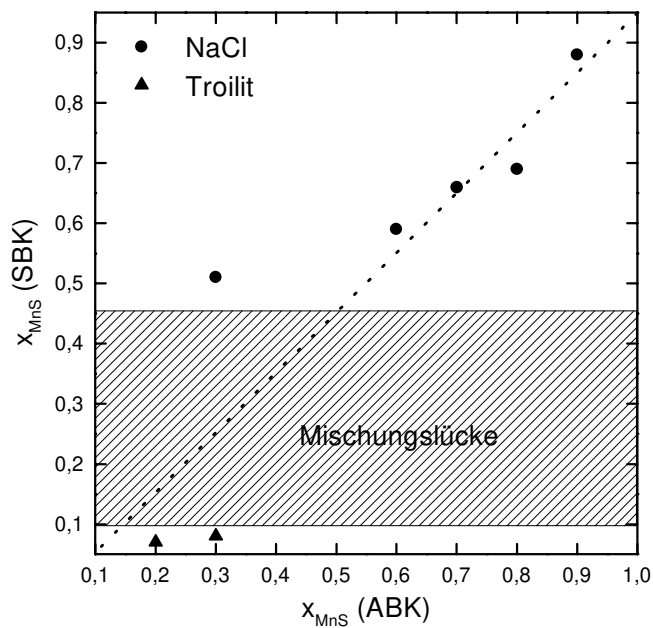


Abb. 5-41: SBK-Zusammensetzung als Funktion der ABK-Zusammensetzung im System FeS/MnS. Die gestrichelte Linie entspricht einem kongruenten Transport.

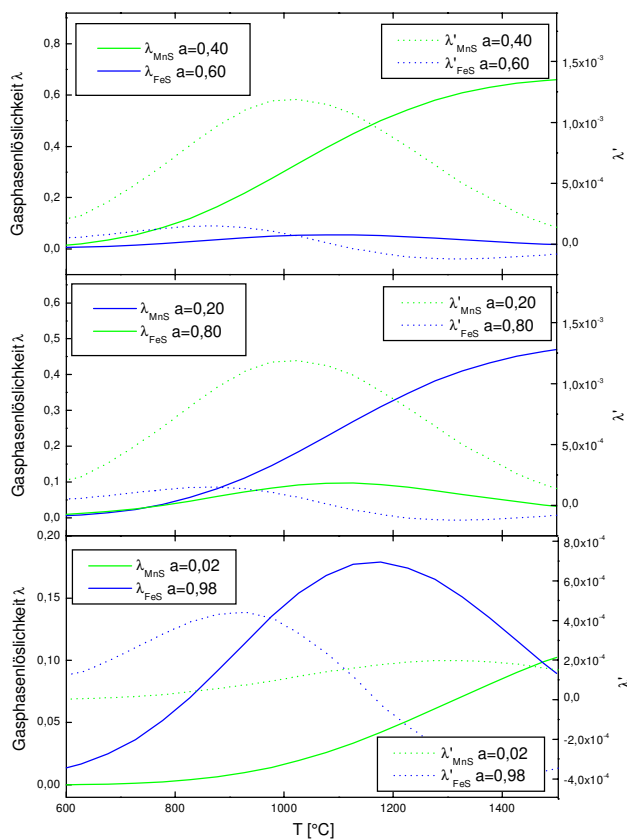


Abb. 5-42: Gasphasenlöslichkeit λ und λ' bei verschiedenen ABK-Zusammensetzungen als Funktion der Temperatur im System FeS/MnS.

Die ermittelte Gitterkonstante a und damit das Zellvolumen der NaCl-Phase nehmen mit steigendem MnS-Gehalt zu und zeigen einen linearen Verlauf (Abb. 5-43).

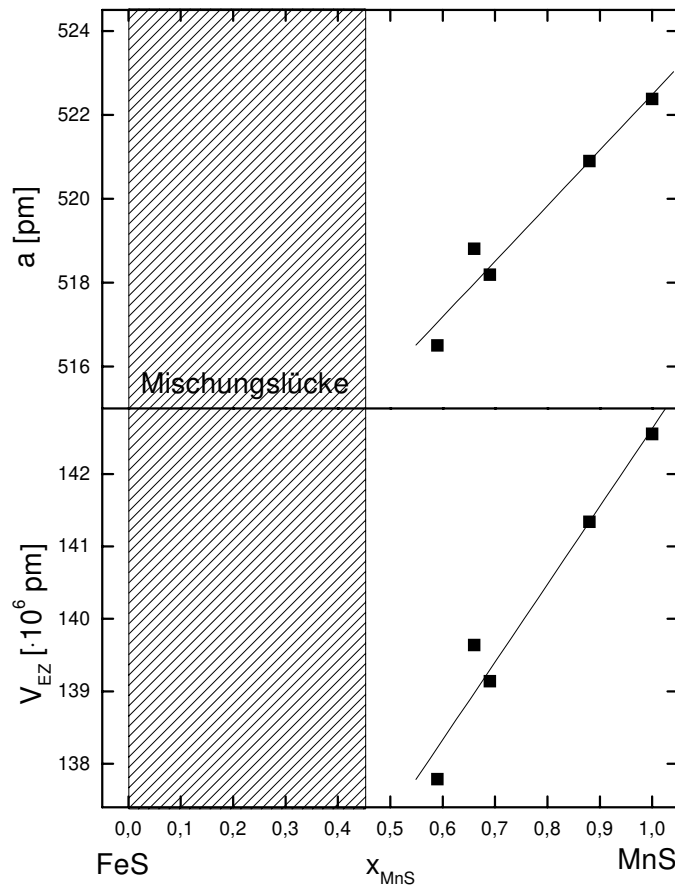


Abb. 5-43: Gitterkonstante a und das Zellvolumen der NaCl-Phase als Funktion der Zusammensetzung im System FeS/MnS.

5.6 Chemischer Transport im quasiternären System FeS/MnS/ZnS

Die Ergebnisse der Kapitel 5.3 bis 5.5 zeigten, daß es möglich ist, in allen quasibinären Systemen mit demselben Transportmittel endotherm Kristalle abzuscheiden. Bei dem Übergang in das quasiternäre System FeS/MnS/ZnS sollten dieselben Überlegungen gelten wie für die quasibinären Systeme, und es ist zu erwarten, daß ZnS während des Transports in der Senke angereichert wird. Dabei wird ebenfalls ein endothermer Transport mit Iod als Transportmittel durchgeführt.

5.6.1 Phasendiagramm

Über Phasen im System FeS/MnS/ZnS gibt es Angaben in der Literatur, z.B. SMITH et al. [39], die synthetischen Wurtzit mit der Zusammensetzung $\text{Zn}_{0,50}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{S}$ durch Tempern herstellten und TAUSON und CHERNYSHEV [40], die Wurtzit- und Zinkblende-Kristalle im System FeS/MnS/ZnS hydrothermal herstellten, jedoch gibt es kein vollständiges Phasendiagramm.

SKINNER [41] synthetisierte ternäre Zinkblende-Kristalle in diesem System und erstellte einen Ausschnitt des Phasendiagramms für hohe ZnS-Anteile [Abb. 5-44]. Er stellte diese Mischkristalle zwischen 800 und 950 °C durch Tempern nach [42] dar. SKINNER und BETHKE [43] synthetisierten ebenso Wurtzit-Kristalle im System FeS/MnS/ZnS, dessen Zusammensetzungen in Abb. 5-45 eingezeichnet sind.

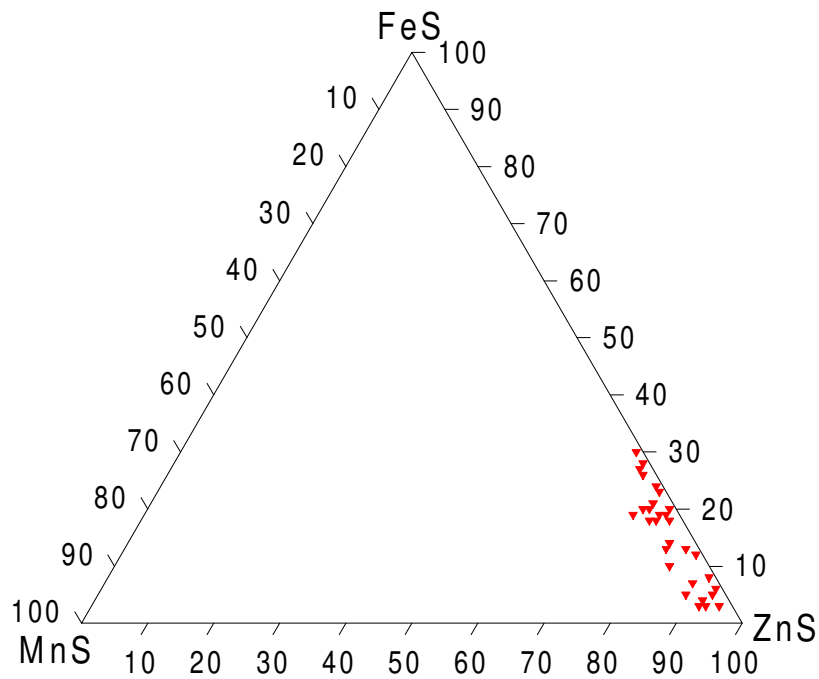


Abb. 5-44: Zusammensetzungen synthetischer Zinkblende-Kristalle nach SKINNER [41].

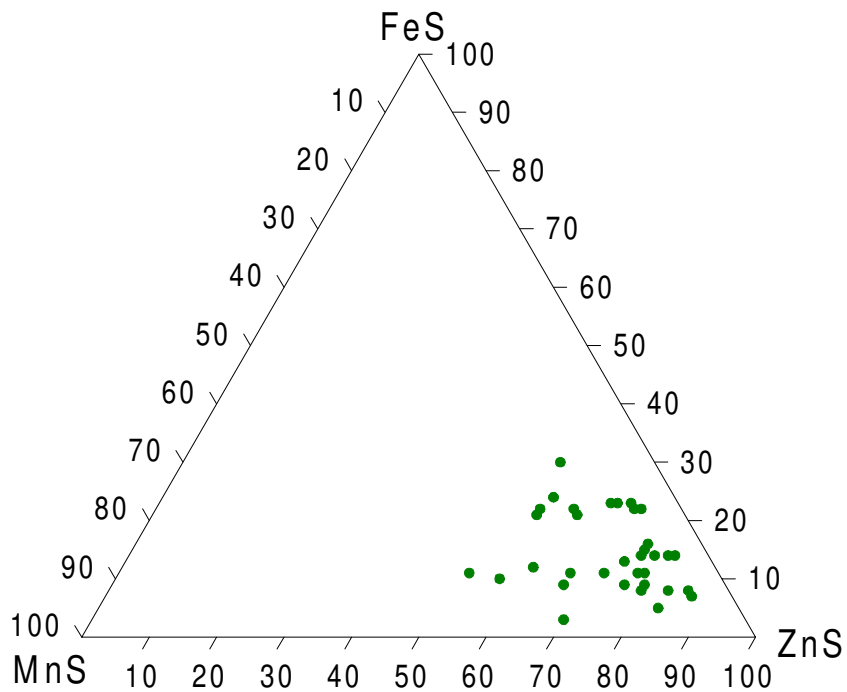


Abb. 5-45: Zusammensetzungen synthetischer Wurtzit-Kristalle nach SKINNER und BETHKE [43].

5.6.2 Transportversuche

Die Transportversuche im quasiternären System sind in Tab. 5-11 zusammengestellt. Dabei wurden alle Phasen im Temperaturgradienten 900 → 800 °C mit dem Transportmittel Iod abgeschieden. Abb. 5-46 zeigt die Zusammensetzungen der Ansätze (ABK) im System FeS/MnS/ZnS. Teilweise wurden mit der gleichen ABK-Zusammensetzung Experimente mit unterschiedlicher Transportdauer durchgeführt.

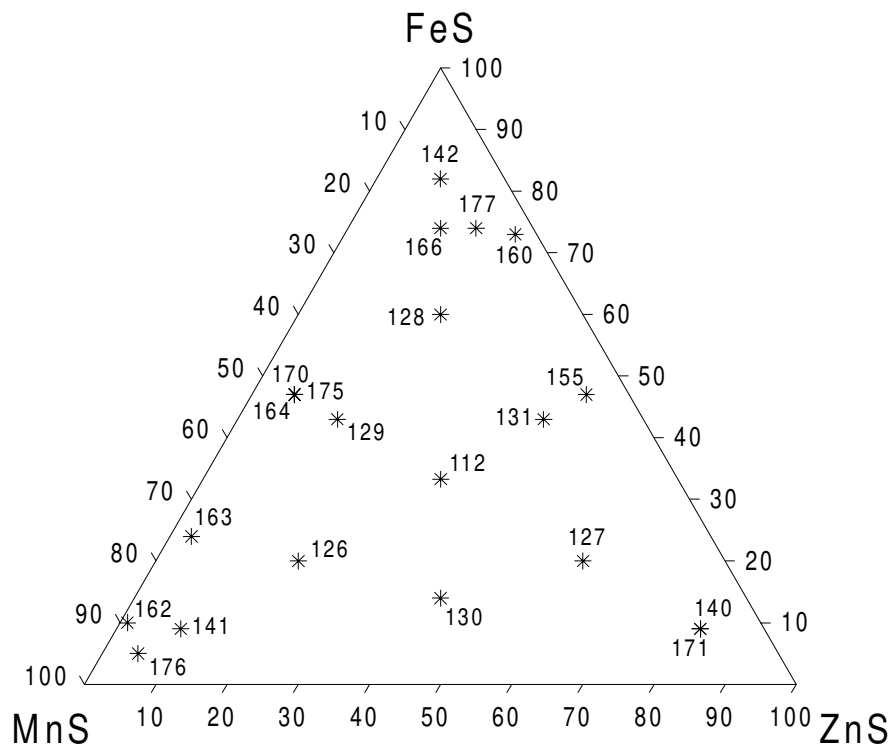


Abb. 5-46: Ansätze (ABK) der Transportversuche im System FeS/MnS/ZnS.

Tab. 5-11: Transportversuche im System FeS/MnS/ZnS (TM: I₂, 900 → 800 °C).

Exp.	ABK x _{FeS} x _{MnS} x _{ZnS}	Transportdauer [h] Transportrate [mg/h]	SBK	Kristallfarbe	Gitterkonstanten [pm] EZ-Volumen [·10 ⁶ pm ³]
SK-112	0,33 0,33 0,33	118 3,2	Fe _{0,18} Mn _{0,16} Zn _{0,66} S (Wz)	grau-schwarz	a=383,86(10) c=628,09(29) V=80,15(4)
SK-126	0,20 0,60 0,20	71 3,0	Fe _{0,13} Mn _{0,16} Zn _{0,71} S (Wz)	grau-schwarz	a=385,47(5) c=629,83(9) V=81,046(15)
SK-127	0,20 0,20 0,60	71 9,9	Fe _{0,16} Mn _{0,09} Zn _{0,75} S (Wz)	grau-schwarz	a=384,47(11) c=628,60(18) V=80,47(5)
			Fe _{0,09} Mn _{0,05} Zn _{0,86} S (Zb)	grau-schwarz	a=541,88(6) V=159,12(3)
SK-128	0,60 0,20 0,20	71 3,8	Fe _{0,40} Mn _{0,24} Zn _{0,36} S (Wz)	grau-schwarz	a=387,39(12) c=631,59(10) V=82,08(4)
SK-129	0,43 0,43 0,14	71 5,0	Fe _{0,32} Mn _{0,25} Zn _{0,43} S (Wz)	grau-schwarz	a=387,27(11) c=631,50(22) V=82,02(3)
SK-130	0,14 0,43 0,43	71 5,7	Fe _{0,11} Mn _{0,10} Zn _{0,79} S (Wz)	braun-schwarz	a=384,4(3) c=628,2(4) V=80,39(13)
			(Fe,Mn,Zn)S (Zb)	braun-schwarz	a=541,856(19) V=159,093(10)
SK-131	0,43 0,14 0,43	71 3,0	Fe _{0,34} Mn _{0,26} Zn _{0,40} S (Wz)	grau-schwarz	a=384,97(7) c=629,02(12) V=80,73(3)
SK-140	0,09 0,09 0,82	71 17	Fe _{0,02-0,06} Mn _{0,01-0,02} Zn _{0,93-0,97} S (Zb)	gelb bis braun	a=540,79(3)- 541,191(8) V=158,160(16)- 158,508(4)
SK-141	0,09 0,82 0,09	71 1,7	Fe _{0,22} Mn _{0,37} Zn _{0,41} S (Wz)	grau-schwarz	a=388,50(10) c=633,04(11) V=82,75(4)
SK-142	0,82 0,09 0,09	71 < 0,1	Fe _{0,96} Mn _{0,04} S [*] (Tr)	gold-glänzend	a=599,8(1) c=1174,4(3) V=365,9 [†]
SK-159	0,47 0,06 0,47	70 6,7	Fe _{0,14} Mn _{0,03} Zn _{0,83} S (Wz)	grau-schwarz	a=383,69(6) c=627,29(8) V=79,976(17)
			Fe _{0,21} Mn _{0,05} Zn _{0,74} S (Zb)	grau-schwarz	a=541,996(20) V=159,216(10)

* Mikrosondenanalyse

† Einkristallaufnahme

SK-160	0,73 0,03 0,24	70 1,6	$\text{Fe}_{0,39}\text{Mn}_{0,04}\text{Zn}_{0,57}\text{S}$ (Wz)	grau-schwarz	a=384,52(9) c=628,31(9) V=80,46(3)
SK-162	0,10 0,89 0,01	69 1,3	$\text{Fe}_{0,10}\text{Mn}_{0,18}\text{Zn}_{0,72}\text{S}$ (Wz)	grau-schwarz	a=389,78(13) c=634,94(14) V=83,54(5)
			$\text{Fe}_{0,17}\text{Mn}_{0,83}\text{S}^*$ (NaCl)	grau-schwarz	a=519,93(3) V=140,549(15)
SK-163	0,24 0,73 0,03	69 1,3	$\text{Fe}_{0,15}\text{Mn}_{0,30}\text{Zn}_{0,55}\text{S}$ (Wz)	grau-schwarz	a=389,21(21) c=634,0(3) V=83,17(6)
			$\text{Fe}_{0,19}\text{Mn}_{0,81}\text{S}$ (NaCl)	grau-schwarz	a=519,77(18) V=140,42(8)
SK-164	0,47 0,47 0,06	2 6	$\text{Fe}_{0,09}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,81}\text{S}$ (Wz)	grau-schwarz	a=384,8(5) c=628,6(6) V=80,60(20)
			$\text{FeS}(\text{MnS}, \text{ZnS})$ (Tr)	gold-glänzend	-
SK-166	0,74 0,13 0,13	72 < 0,1	$\text{FeS}(\text{MnS}, \text{ZnS})$ (Tr)	gold-glänzend	a=597,6(3) c=1173,8(13) V=363,1(4)
SK-170	0,47 0,47 0,06	72 2,2	$\text{Fe}_{0,36}\text{Mn}_{0,27}\text{Zn}_{0,37}\text{S}$ (Wz)	grau-schwarz	a=387,86(16) c=632,62(9) V=82,42(4)
			$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$ (NaCl)	grau-schwarz	a=517,54(17) V=138,62(8)
SK-171	0,09 0,09 0,82	170 10,7	$\text{Fe}_{0,19}\text{Mn}_{0,16}\text{Zn}_{0,65}\text{S}$ (Wz)	braun-schwarz	a=386,66(8) c=631,00(7) V=82,70(3)
			$\text{Fe}_{0,01-0,03}\text{Mn}_{0,01-0,04}\text{Zn}_{0,93-0,98}\text{S}$ (Zb)	gelb bis braun	a=541,043(17)- 541,52(9) V=158,378(9)- 158,80(4)
SK-175	0,47 0,47 0,06	166 1,9	$\text{Fe}_{0,29}\text{Mn}_{0,23}\text{Zn}_{0,48}\text{S}$ (Wz)	grau-schwarz	a=388,44(8) c=632,89(14) V=82,701(23)
			$\text{Fe}_{0,49}\text{Mn}_{0,51}\text{S}$ (NaCl)	grau-schwarz	a=516,74(14) V=137,98(6)
SK-176	0,05 0,90 0,05	166 0,5	$\text{Fe}_{0,09}\text{Mn}_{0,43}\text{Zn}_{0,48}\text{S}$ (Wz)	grau-schwarz	a=389,94(8) c=635,02(17) V=83,62(3)
			$\text{Fe}_{0,17}\text{Mn}_{0,83}\text{S}$ (NaCl)	grau-schwarz	a=520,69(20) V=141,17(10)
SK-177	0,74 0,08 0,18	166 0,3	$\text{Fe}_{0,44}\text{Mn}_{0,13}\text{Zn}_{0,43}\text{S}$ (Wz)	grau-schwarz	a=385,92(16) c=629,59(17) V=81,21(5)
			$\text{Fe}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{S}^*$ (Tr)	gold-glänzend	a=600,31(6) c=1159,28(24) V=361,80(7)

* Mikrosondenanalyse

Abb. 5-47 zeigt $\text{FeS}(\text{MnS}, \text{ZnS})$ -Kristalle aus dem Versuch SK-177. Einige $\text{FeS}(\text{MnS}, \text{ZnS})$ -Kristalle zeigen einen würfelförmigen Kristallhabitus, andere Kristalle sind eher säulig gewachsen. Die gold-glänzenden Troilit-Kristalle sind generell sehr klein (bis 1 mm).

Abb. 5-48 zeigt eine Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme eines $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S}$ -Mischkristalles im NaCl-Typ. Diese Mischkristalle zeigen teilweise ein dendritisches Wachstum und erreichen eine Länge bis 2 cm (Abb. 5-48).

Die Kristalle der Wurtzit- und Zinkblende-Phase in diesem System sind braun-grau-schwarz gefärbt (Abb. 5-50, links). Abb. 5-50 (rechts) zeigt eine REM-Aufnahme eines schön hexagonal ausgebildeten Wurtzit-Kristalls. Nur wenn der ABK sehr ZnS -reich ist, scheiden sich am Anfang des Chemischen Transportes gelbe bis gelb-braune Kristalle im Zinkblende-Typ ab (Versuche SK-140 und SK-171).

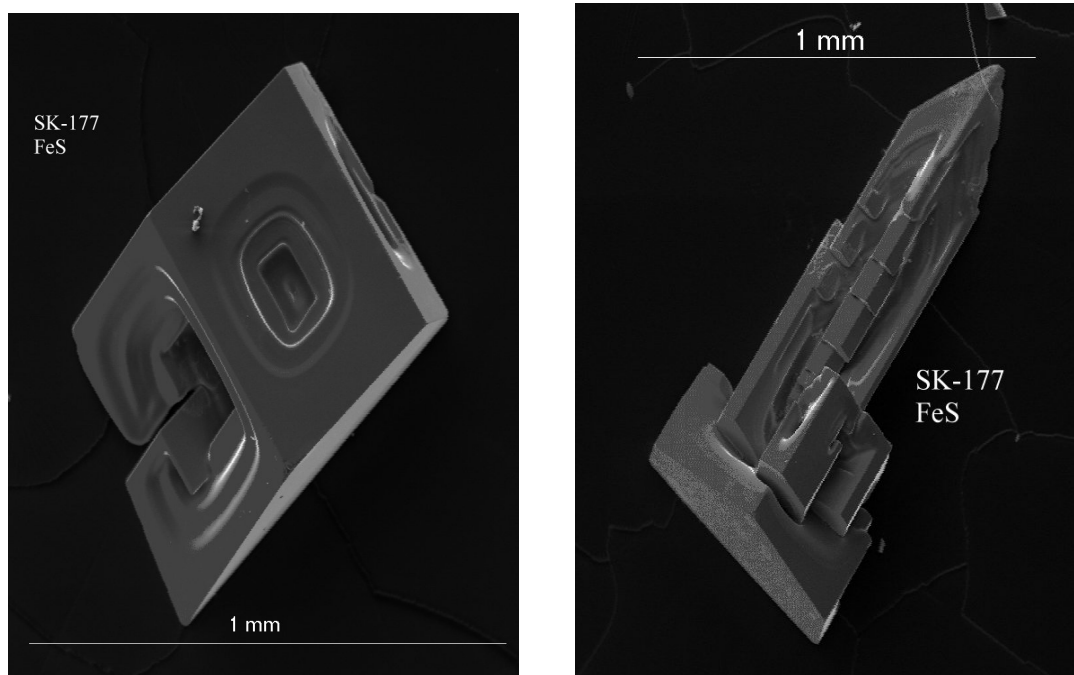


Abb. 5-47: REM-Aufnahmen von $\text{Fe}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{S}$ -Kristallen (Troilit) aus Probe SK-177.

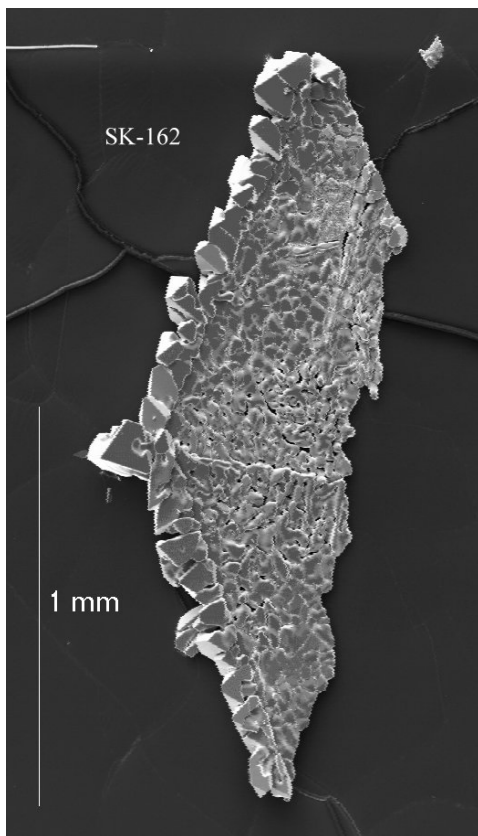


Abb. 5-48: REM-Aufnahme von $\text{Fe}_{0,17}\text{Mn}_{0,83}\text{S}$ (NaCl-Typ) aus Probe SK-162.

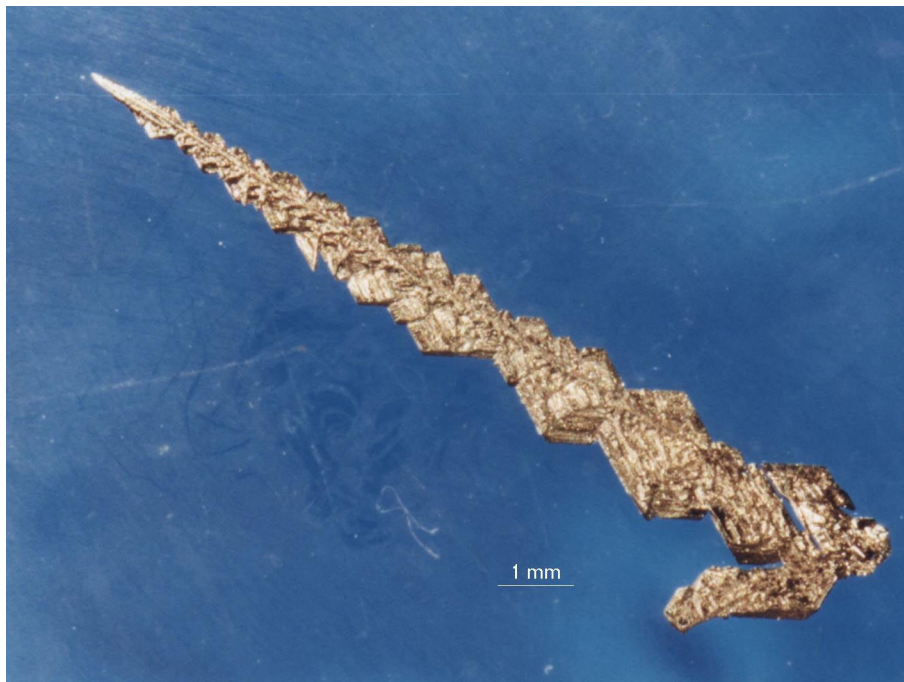


Abb. 5-49: $\text{Fe}_{0,49}\text{Mn}_{0,51}\text{S}$ (NaCl-Typ) aus Probe Sk-175.

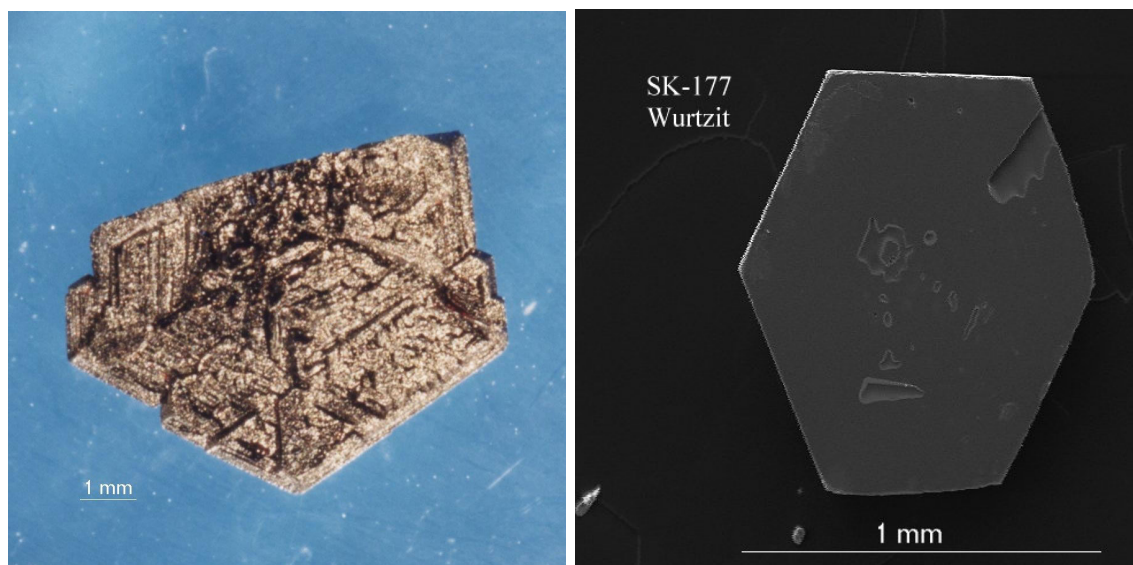


Abb. 5-50: (links) $\text{Fe}_{0,18}\text{Mn}_{0,16}\text{Zn}_{0,66}\text{S}$ (Wurtzit-Typ) aus Probe SK-112.
(rechts) $\text{Fe}_{0,44}\text{Mn}_{0,13}\text{Zn}_{0,43}\text{S}$ (Wurtzit-Typ) aus Probe SK177 (REM-Aufnahme).

Die Transportwaageexperimente im System FeS/MnS/ZnS sind in Tab. 5-12 eingetragen. Dabei wurden verschiedene ABK-Zusammensetzungen gewählt. In dem System wurden auch einige Temperversuche durchgeführt, welche in Tab. 5-13 aufgeführt sind.

Tab. 5-12: Transportwaageexperimente im System FeS/MnS/ZnS (TM: I_2).

Exp.	ABK x_{FeS} x_{MnS} x_{ZnS} Gesamt- menge [g]	Transport- temperatur [°C]	Transport- dauer [h] Transport. Menge [g]	Transport- strecke [cm] Stempel- Schneide- Abstand [cm]	SBK	Transport -rate [mg/h]
TWSK187A	0,09 0,09 0,82 2	900→800	550 1,91	19 18,5	$\text{Fe}_{0,14}\text{Mn}_{0,10}\text{Zn}_{0,76}\text{S}$ (Wz) schwarze Kristalle	11,4 bis 0,5
TWSK227A	0,09 0,09 0,82 2	900→800	65 0,843	18,5 18,5	(Fe,Mn,Zn)S (Zb) (inhomogen) (Fe,Mn,Zn)S (Wz) (sehr wenig) inhomogen (gelb- braun bis schwarze Kristalle)	13,4

Tab. 5-13: Temperversuche im System FeS/MnS/ZnS.

Exp.	ABK x_{FeS} x_{MnS} x_{ZnS}	Temperatur [°C] Temperaturdauer [h]	Phasen	Gitterkonstanten [pm] EZ-Volumen [$\cdot 10^6 \text{ pm}^3$]
SK-238	0,10	336	$\text{Fe}_{0,16}\text{Mn}_{0,84}\text{S}$ (NaCl)	$a=519,81(8)$
	0,89	800		$V=140,45(4)$
	0,01			
SK-239	0,24	336	$\text{Fe}_{0,27}\text{Mn}_{0,73}\text{S}$ (NaCl) $\text{Fe}_{0,27}\text{Mn}_{0,38}\text{Zn}_{0,34}\text{S}$	$a=517,89(20)$
	0,73	800		$V=138,90(9)$
	0,03			-
SK-240	0,47	336	(Fe,Mn)S (NaCl) (inhomogen) (Fe,Mn,Zn)S	$a=517,9(6)$
	0,47	800		$V=138,9(4)$
	0,06			-

5.6.3 Auswertung und Diskussion

In dem System FeS/MnS/ZnS lassen sich alle vier erwarteten Phasen mittels des Chemischen Transports mit Iod abscheiden. Die abgeschiedenen Phasen sind in Abb. 5-51 im ternären System FeS/MnS/ZnS eingezeichnet.

Wie auch aus thermodynamischen Berechnungen ersichtlich, hat ZnS eine größere Löslichkeitsdifferenz $\Delta\lambda$ im Temperaturgradienten als MnS und FeS (Abb. 5-52). Deshalb scheiden sich zuerst die ZnS-reichen Phasen Wurtzit und Zinkblende ab. Erst wenn im QBK kaum noch ZnS vorhanden ist, scheiden sich die (Fe,Mn,Zn)S-Mischkristalle (NaCl-Phase) bzw. FeS(MnS,ZnS) (Troilit-Phase) ab. In der NaCl-Phase konnte kaum Zn nachgewiesen werden (Mikrosondenanalyse $< 0,01 \text{ Mol\%}$). Dieses kann daran liegen, daß im ABK kein Zn mehr vorhanden ist, wenn sich die NaCl-Phase abzuscheiden beginnt. FeS(MnS,ZnS) tritt in der Troilit-Phase auf, hier liegt der MnS-Gehalt unter 3 Mol% und der ZnS-Gehalt unter 0,1 Mol%, wie Mikrosondenanalysen ergeben haben.

Bei gleichen Anteilen von FeS, MnS und ZnS im ABK ist der Partialdruck von ZnI_2 deutlich größer als von MnI_2 und FeI_2 . Bei Versuch SK-112, in dessen ABK-Zusammensetzung die Sulfide zu gleichen Teilen vorhanden waren, reichert sich ZnS deutlich in der Senke an (66 Mol% ZnS). FeS und MnS liegen in ungefähr gleichen Anteilen vor (18 Mol% FeS, 16 Mol% MnS). Dieses läßt sich nicht mit den thermodynamischen Berechnungen erklären, da hier die Partialdruckkuve von MnI_2 bei höheren Drücken als die von FeI_2 verläuft. Dementsprechend ist die Partialdruckdifferenz im Temperaturgefälle von MnI_2 höher, und somit müßte MnS besser transportiert werden als FeS.

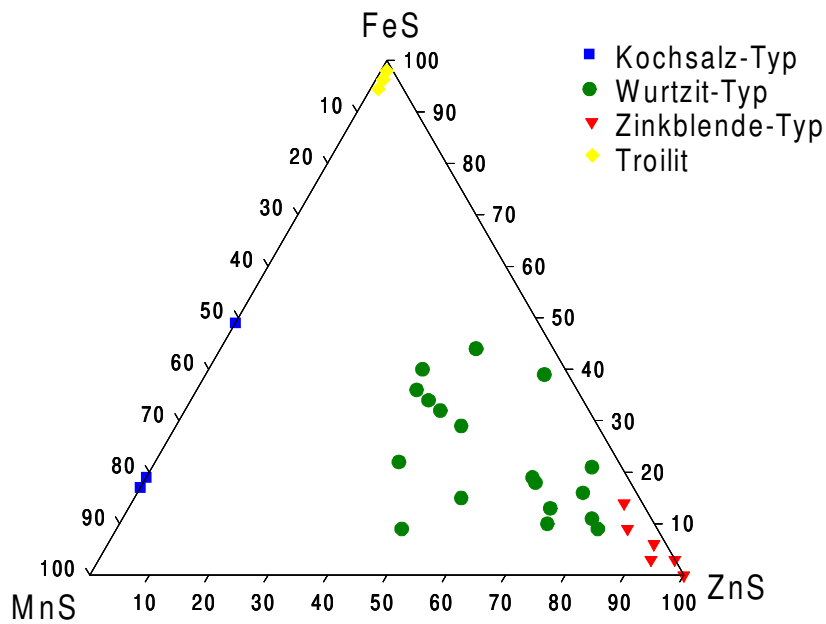


Abb. 5-51: Abgeschiedene Phasen im System FeS/MnS/ZnS bei 800 °C Senktemperatur.

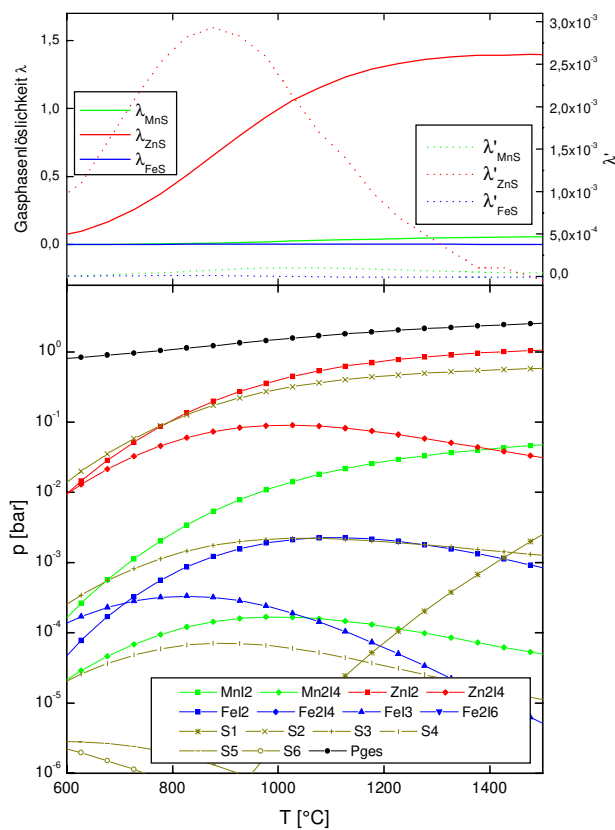


Abb. 5-52: Gasphasenlöslichkeit λ und λ' von MnS, FeS und ZnS und Partialdrücke der Gasphasenspezies als Funktion der Temperatur im System FeS/MnS/ZnS mit I_2 ($a_{Fe} = a_{Mn} = a_{Zn} = 0,33$).

In Abb. 5-53 sind einige ausgewählte Experimente mit unterschiedlich langen Transportzeiten eingetragen. Dabei ist die Zusammensetzung der ABK sowie die Zusammensetzung der abgeschiedenen Phasen eingezeichnet. Die Pfeile geben Auskunft über die Transportzeit und zeigen auf die Zusammensetzung der abgeschiedenen Phasen. Es ist zu erkennen, daß bei kürzeren Transportzeiten (ca. 70 h) meist nur eine Phase abgeschieden wird (Wurtzit oder Zinkblende), während bei längeren Transportzeiten noch eine weitere Phase (Troilit oder NaCl-Phase) hinzukommt.

Hierzu betrachte man die Experimente SK-164, SK-170 und SK-175, die alle die gleiche ABK-Zusammensetzung haben. Nach einem zweistündigen Transport (SK-164) scheidet sich eine Phase (Wurtzit mit viel ZnS) ab, während sich bei einem längeren Transport (72 h, SK-170) die Wurtzit-Phase und sehr wenig von der NaCl-Phase abscheiden. Nach einem 172stündigen Transport (SK-175) sind die Wurtzit-Phase und die NaCl-Phase in etwa gleichen Mengen entstanden. Ist der ABK sehr FeS-reich (SK-142, SK-166), wird nur eine Phase, nämlich FeS(MnS,ZnS) (Troilit) gebildet. Bei sehr ZnS-reichem ABK (SK-140, SK-166) scheidet sich zuerst Zinkblende ab, diese ist inhomogen in der Zusammensetzung, was man gut an der unterschiedlichen Farbe erkennt (Abb. 5-54). Danach scheidet sich die Wurtzit-Phase ab (SK-171, 170 h). Die gelblichen Zinkblende-Kristalle aus SK-140 bzw. SK-171 weisen keine Lumineszenz auf, weil bereits geringste Mengen von Fe als Lumineszenzzerstörer wirken [44]. Dementsprechend wurden im System FeS/MnS/ZnS keine lumineszierenden Kristalle abgeschieden.

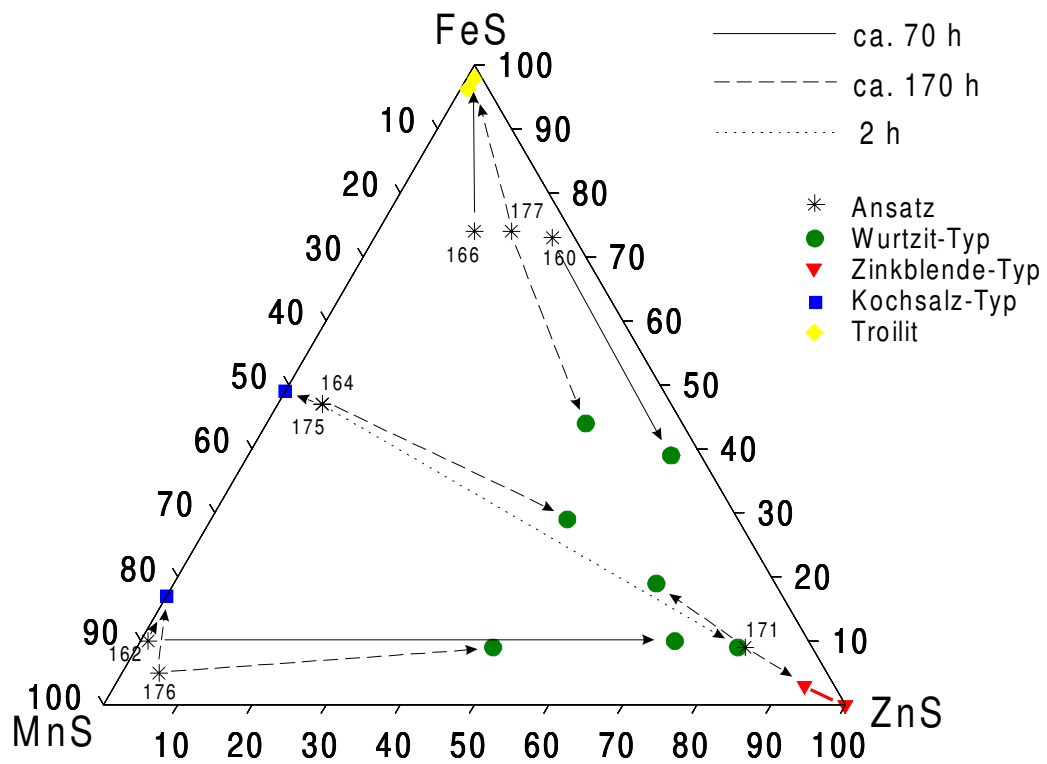


Abb. 5-53: Einige Transportexperimente im System $\text{FeS}/\text{MnS}/\text{ZnS}$ mit unterschiedlicher ABK-Zusammensetzung und Transportdauer und den zugehörigen abgeschiedenen Phasen.



Abb. 5-54: SBK-Seite der Ampulle aus Versuch SK-140. $\text{ZnS}(\text{MnS}, \text{FeS})$ -Kristalle (Zinkblende) mit inhomogener Zusammensetzung.

Das Transportwaageexperiment TWSK187A (Abb. 5-55, links) wurde mit dem gleichen Ansatz wie Versuche SK-140 und SK-171 durchgeführt. Es ist zu erkennen, daß die Transportrate am Anfang des Experimentes mit 11,4 mg/h relativ hoch ist. Mit Fortschreiten des Experimentes nimmt die Transportrate ab und liegt gegen Ende bei 0,5 mg/h. Dieses liegt daran, daß der QBK im Verlauf des Experimentes ZnS-ärmer wird. Es scheidet sich während des Transportes nur eine Phase ab, nämlich (Fe,Mn,Zn)S-Mischkristalle in der Wurtzit-Phase. Das Transportwaageexperiment TWSK227A (Abb. 5-55, rechts) wurde ebenfalls mit dem gleichen Ansatzverhältnis durchgeführt, allerdings nach 65 Stunden abgebrochen, hier schieden sich inhomogene gelb-braune bis schwarze Kristalle (hauptsächlich Zinkblende) ab. Die Transportrate liegt mit 13,4 mg/h ähnlich wie zu Beginn des Transportwaageversuchs TWSK187A. Da in Versuch TWSK187A nur schwarze Kristalle als Wurtzit-Phase im SBK gefunden wurden, läßt sich eine Homogenisierung des Senkenbodenkörpers während der langen Transportdauer vermuten. Diese Homogenisierung ist bei Versuch TWSK227A noch nicht eingetreten. Auch konnte bei diesem kurzen Transportwaageversuch noch kein Rückgang der Transportrate und damit keine Abflachung der Kurve während des Experimentes beobachtet werden.

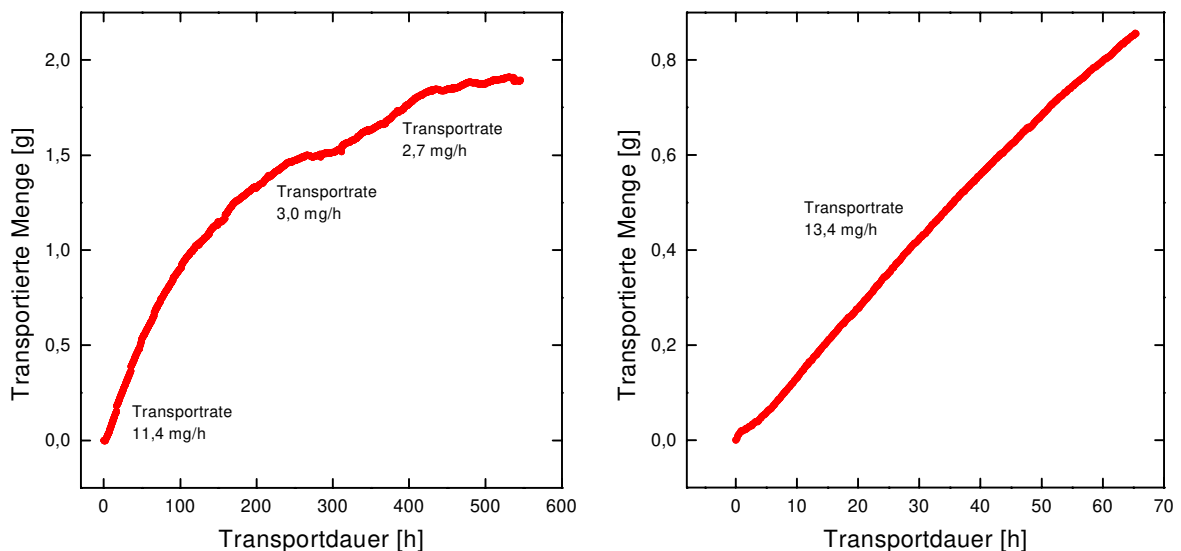


Abb. 5-55: (links) Transportwaageexperiment TWSK187A.
(rechts) Transportwaageexperiment TWSK227A.

In Abb. 5-56 sind alle bei 800 °C mittels des Chemischen Transportes abgeschiedenen Phasen im System FeS/MnS/ZnS eingetragen. An den Kanten des ternären Systems sind die jeweiligen quasibinären Systeme mit den jeweiligen Mischphasenbereichen und Mischungslücken dargestellt. Von den binären Mischungsgrenzen aus wurden die Stabilitätsfelder der ternären (Fe,Mn,Zn)S-Mischkristalle eingezeichnet. Es ist ein großes Stabilitätsfeld der Wurtzit-Phase zu erkennen, welches sich von der (Mn,Zn)S-Kante weit in Richtung FeS hineinzieht. Die Zinkblende-Phase ist nur bei sehr ZnS-reichen Zusammensetzungen stabil. Das Stabilitätsfeld von FeS(MnS,ZnS) ist entsprechend der binären Systeme sehr klein.

Inwieweit sich das Stabilitätsfeld der Kochsalz-Phase in Richtung ZnS hineinzieht, kann mittels des Chemischen Transportes nicht ermittelt werden, da diese Phase sich nur abscheidet, wenn kein oder fast kein ZnS im QBK ist. Deshalb wurden für diesen Bereich des Phasendiagramms Temperversuche durchgeführt. Die drei Temperversuche (Exp. SK-238 bis SK-240) sind mit den entstandenen Phasen, den gemessenen Zusammensetzungen und den ermittelten Gitterparametern in Tab. 5-13 eingetragen. Die Ansatzzusammensetzungen der Temperversuche entsprechen den Transportversuchen SK-162, SK-163 und SK-164. Bei Versuch SK-238 entstand ein einphasiger Bodenkörper (Kochsalz-Phase), in dem jedoch mit EDX kein Zn nachgewiesen werden konnte. Bei den Temperversuchen SK-239 und SK-240 entstanden neben der NaCl-Phase (laut EDX ohne Zink) kleine Kristalle, die nach EDX-Messungen Wurtzit- oder Troilit-Phasen sein können. Bei diesen Versuchen muß die Ansatzzusammensetzung außerhalb des Stabilitätsfeldes der NaCl-Phase gewesen sein, da zwei Phasen entstanden. Dies spricht dafür, daß kaum Zn ($x_{\text{ZnS}} < 0,02$) in das Gitter eingebaut werden kann.

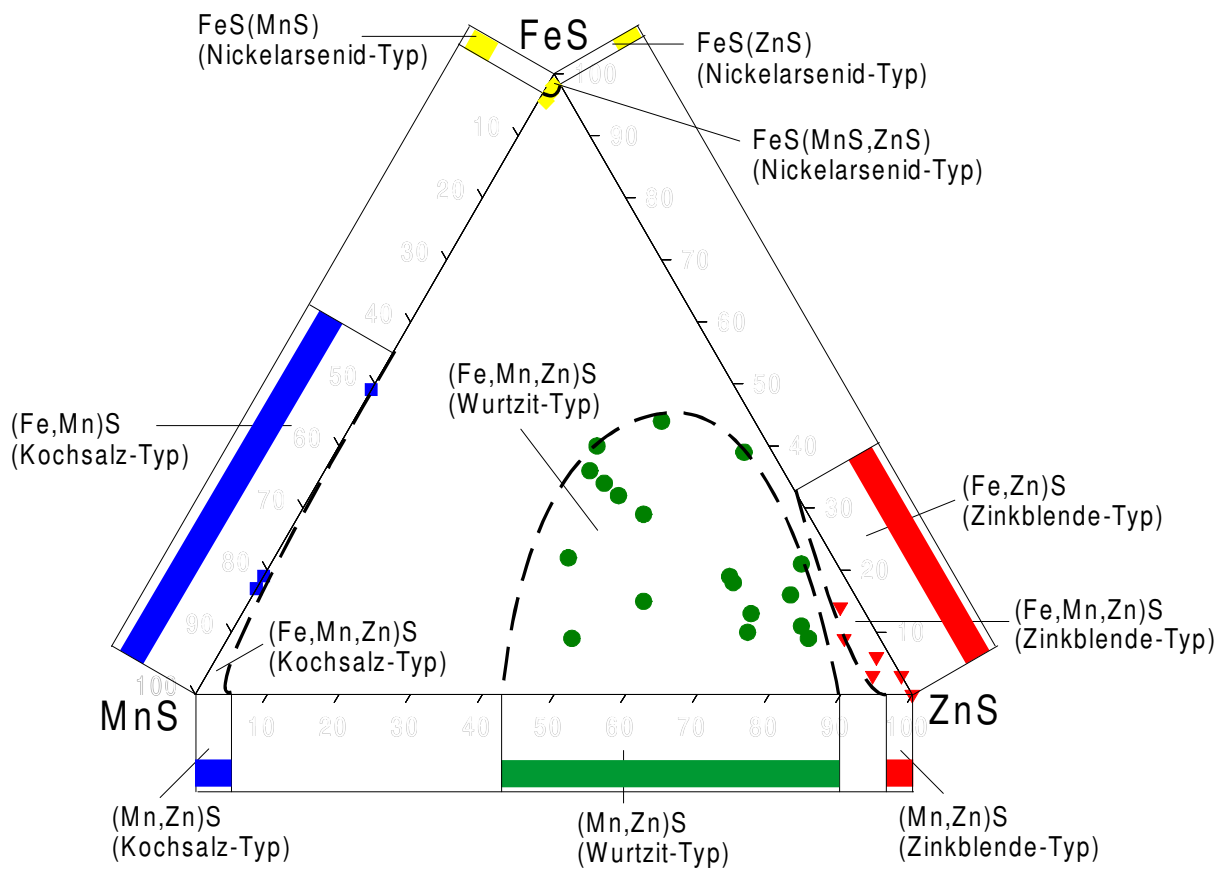


Abb. 5-56: Mittels des Chemischen Transports erstelltes Phasendiagramm des Systems FeS/MnS/ZnS bei 800 °C Abscheidungstemperatur.

SKINNER [41, 43] erstellte für Wurtzit- und Zinkblende-Kristalle im System FeS/MnS/ZnS Formeln zur Berechnung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischkristalle:

Wurtzit-Phase: $a \text{ [pm]} = 382,30 + 4,90 x_{\text{FeS}} + 16,28 x_{\text{MnS}}$
 $c \text{ [pm]} = 625,65 + 8,86 x_{\text{FeS}} + 20,89 x_{\text{MnS}}$

Zinkblende-Phase: $a \text{ [pm]} = 540,93 + 4,56 x_{\text{FeS}} + 20,2 x_{\text{MnS}}$

Im Anhang (Kap. 8.5) sind die experimentell ermittelten und nach den Formeln von SKINNER berechneten Gitterparameter für die Wurtzit- und Zinkblende-Phasen der quasibinären Systeme und des quasiternären Systems aufgelistet. Es ist zu erkennen, daß bei der Wurtzit-Phase die Abweichungen zwischen den berechneten und den experimentell bestimmten Gitterkonstanten a und c und dem Elementarzellenvolumen meist im Bereich der ersten

Nachkommastelle liegen. Die starken Abweichungen sind auf den experimentellen Fehler der EDX-Analysen oder auf Inhomogenitäten in der Zusammensetzung der Mischkristalle zurückzuführen.

Bei den Zinkblende-Phasen liegen die Abweichungen der Gitterkonstante a im Bereich der ersten Nachkommastelle und stimmen somit einigermaßen mit der SKINNER-Formel überein.

5.6.4 Zusammenfassung zum Chemischen Transport im quasiternären System FeS/MnS/ZnS

- Die Untersuchungen an den drei quasibinären Systemen MnS/ZnS, FeS/ZnS und FeS/MnS haben im Einklang mit den Phasendiagrammen gezeigt, daß durch Chemischen Transport mit Iod folgende Mischphasen in Form großer Kristalle (bis mehrere Millimeter) erhalten werden können: (Mn,Zn)S (Zinkblende- und Wurtzit-Typ), (Fe,Zn)S (Zinkblende- und Wurtzit-Typ), (Fe,Mn)S (Kochsalz-Typ), MnS(ZnS) (Kochsalz-Typ), FeS(ZnS) und FeS(MnS) (beide Nickelarsenid-Typ).
- Die Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers übt einen maßgeblichen Einfluß auf den Senkenbodenkörper aus, so daß gezielt Mischphasen definierter Zusammensetzung und Struktur angesteuert und präpariert werden können.
- Im quasiternären System FeS/MnS/ZnS konnten mittels Chemischen Transports vier unterschiedliche Mischphasen abgeschieden werden: (Fe,Mn,Zn)S (Zinkblende- und Wurtzit-Typ), (Fe,Mn)S(ZnS) (Kochsalz-Typ) und FeS(MnS,ZnS) (Nickelarsenid-Typ). Anhand der Zusammensetzung der Mischphasen konnte ein Phasendiagramm für das System FeS/MnS/ZnS erstellt werden.
- Insgesamt entspricht das Transportverhalten in den quasibinären Systemen und im quasiternären System dem, was bei Kenntnis der Transporteigenschaften der binären Systeme zu erwarten ist und durch die thermodynamischen Berechnungen an den binären Sulfidsystemen vorausgesagt wird.
- Transportwaageexperimente bestätigen die Abscheidungsfolge der Phasen und den Einfluß der QBK-Zusammensetzung auf die Transportrate.

Literatur zu Kapitel 5:

- [1] H. F. McMURDIE, M. C. MORRIS, E. H. EVANS, B. PARETZKIN, W. WONG-NG, L. ETTLINGER, C. HUBBARD, *Powder Diffraction* **1986**, 1, 77.
- [2] St. KNITTER, M. BINNEWIES, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1582.
- [3] H. SCHNAASE, *Z. Phys. Chem. B* **1933**, 20, 89.
- [4] J. TROTTER, L. D. CALVENT, *Structure Reports* **1975**, 38A, 116.
- [5] R. DE MEDICIS, *Science* **1970**, 170, 1191.
- [6] E. T. ALLEN, J. L. CRENSHAW, *Z. Anorg. Chem.* **1913**, 79, 125.
- [7] H. NAKAZAWA, N. MORIMOTO, *Mat. Res. Bull.* **1971**, 6, 345.
- [8] G. KULLERUD, *Fortschr. Miner.* **1964**, 41, 221.
- [9] M. BINNEWIES, E. MILKE, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, WILEY-VCH, Weinheim **1999**.
- [10] H. SCHÄFER, M. BINNEWIES, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 410, 251.
- [11] S. LOCMELIS, *Dissertation*, Universität Hannover **1998**.
- [12] H. OPPERMAN, R. KRAUSZE, *J. Less-Common Metals* **1988**, 137, 217.
- [13] H. SCHÄFER, W. J. HÖNES, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 288, 62.
- [14] M. BINNEWIES, *Chemische Gleichgewichte*, Verlag Chemie, Weinheim **1996**.
- [15] R. NITSCHKE, *J. Phys. Chem. Solid State* **1960**, 17, 163.
- [16] H. SCHÄFER, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim **1962**.
- [17] H. SCHÄFER, H. ODENBACH, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 346, 127.
- [18] P. N. DANGEL, B. J. WUENSCH, *J. Cryst. Growth* **1973**, 19, 1.
- [19] H. HARTMANN, *J. Cryst. Growth* **1977**, 42, 144.
- [20] F. JONA, *J. Phys. Chem. Solids* **1962**, 23, 1719.
- [21] E. LENDVAY, *J. Cryst. Growth* **1971**, 10, 77.
- [22] G. KRABBES, H. OPPERMAN, E. WOLF, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 416, 65.
- [23] G. KRABBES, H. OPPERMAN, E. WOLF, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 421, 111.
- [24] G. KRABBES, H. OPPERMAN, E. WOLF, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 212.
- [25] A. PAJACZKOWSKA, *J. Cryst. Growth* **1980**, 49, 563.
- [26] A. PAJACZKOWSKA, *Mat. Res. Bull.* **1983**, 18, 397.
- [27] R. NITSCHKE, H. U. BÖLSTERLI, M. LICHTENSTEIGER, *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, 21, 199.
- [28] R. NITSCHKE, *J. Cryst. Growth* **1971**, 9, 238.

- [29] V. J. GARCIA, J. M. BRICENO-VALERO, L. MARTINEZ, A. MORA, S. A. LOPEZ-RIVERA, W. GIRIAT, *J. Cryst. Growth* **1997**, 173, 222.
- [30] R. GRUEHN, R. GLAUM, O. TRAPPE, *Computerprogramm CVTrans*, Universität Gießen **1997**.
- [31] F. A. KRÖGER, *Physica* **1956**, 22, 637.
- [32] F. A. KRÖGER, *Z. Krist.* **1939**, 100, 543.
- [33] C. SOMBUTHAWEE, S. B. BONSALE, F. A. HUMMEL, *J. Solid. State Chem.* **1978**, 25, 391.
- [34] S. SHIONOYA, P. GOLDBERG (Ed.), *Luminescence of Inorganic Solids*, Academic Press, New York und London **1966**.
- [35] T. JÜSTEL, H. NIKOL, C. RONDA, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3250.
- [36] G. KULLERUD, *Norsk Geol. T.* **1953**, 32, 61.
- [37] H. WENTRUP, *Technische Mitteilungen Krupp* **1937**, 5, 131.
- [38] G. S. MANN, L. H. VAN VLACK, *Metall. Trans.* **1976**, 7B, 469.
- [39] F. G. SMITH, S. K. DASGUPTA, V. G. HILL, *Canadian Mineral.* **1957**, 6, 128.
- [40] V. L. TAUSON, L. V. CHERNYSHEV, *Geochimija* **1978**, 548, 1322.
- [41] B. J. SKINNER, *Am. Mineral.* **1961**, 46, 1399.
- [42] B. J. SKINNER, P. B. BARTON, G. KULLERUD, *Econ. Geol.* **1959**, 54, 1040.
- [43] B. J. SKINNER, P. M. BETHKE, *Am. Mineral.* **1961**, 46, 1382.
- [44] N. RIEHL, *Einführung in die Lumineszenz*, Karl Thieme KG, München **1971**.

6 Chemischer Transport weiterer binärer und ternärer Chalkogenide

Besondere physikalisch-chemische Eigenschaften einiger Chalkogenide, wie z.B. die Ionenleitfähigkeit und magnetische Eigenschaften, sind bekannt und machen ihre Synthese reizvoll. Der Chemische Transport bietet hier eine Möglichkeit, die Chalkogenide einkristallin als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen darzustellen. Dieses Kapitel beschäftigt sich damit, definierte Phasen zu züchten und Verfahren zur Optimierung der Größe und Güte dieser Einkristalle zu ermitteln.

6.1 Chemischer Transport von Ag_2Se

6.1.1 Allgemeines zu Ag_2Se

In der Natur kommt Silberselenid als Naumannit in verschiedenen Modifikationen vor, als orthorhombische Tieftemperatur- oder α -Modifikation und als kubische Hochtemperatur- oder β -Modifikation.

Das strukturell fehlgeordnete β - Ag_2Se zählt zu den Superionenleitern. Bei 200 °C beträgt die Ionenleitfähigkeit 3,8 S/cm [1]. Es ist außerdem ein sehr guter quasimetallischer elektronischer Leiter [2].

Die Fehlordnungskonzentration des frenkelfehlgeordneten stöchiometrischen α - Ag_2Se , also die Konzentration der Silberionen auf Zwischengitterplätzen und den entsprechenden Leerstellen, ist sehr groß. Daraus resultiert eine hohe Ag-Ionenleitfähigkeit [3]. α - Ag_2Se ist außerdem ein elektronischer Halbleiter [4]. Neuerdings gibt es auch Untersuchungen zum Magnetowiderstands-Verhalten des Silberselenids. Interessanterweise zeigt ein zweiphasiges „ $\text{Ag}_{2,3}\text{Se}$ “ bei Raumtemperatur und bei Temperaturen bis 4,5 K sehr große Magnetowiderstands-Effekte [5]. Wie weitere Untersuchungen zeigen, treten aber auch bei einphasigem α - Ag_2Se große Magnetowiderstands-Effekte auf [6]. Bislang wurden diese Messungen an polykristallinen Proben oder Schichten durchgeführt. Da das Silberselenid eine orthorhombische Struktur besitzt, ist die elektrische Leitfähigkeit und damit auch der Magnetowiderstands-Effekt sicherlich richtungsabhängig. Deshalb wären Untersuchungen an

Einkristallen wünschenswert. Solche Messungen könnten dabei helfen, die bislang noch nicht geklärte Ursache der erstaunlich hohen Magnetowiderstands-Effekte zu ergründen.

Das Phasendiagramm (Abb. 6-1) zeigt die zwei polymorphen Modifikationen von Ag_2Se . Das bei Raumtemperatur stabile $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ wandelt sich bei 132°C in die Hochtemperatur-Modifikation $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ um [7]. $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ schmilzt bei 897°C kongruent [8].

$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ ist orthorhombisch (Raumgruppe $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$). Die Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten folgendermaßen bestimmt: $a = 433,3(2)$ pm, $b = 706,2(4)$ pm, $c = 776,4(4)$ pm [9]. Eine Einkristallstrukturanalyse von $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ wurde bisher nicht veröffentlicht.

$\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ ist kubisch (Raumgruppe $\text{Im}3\text{m}$) mit der Gitterkonstante $a = 499$ pm [10].

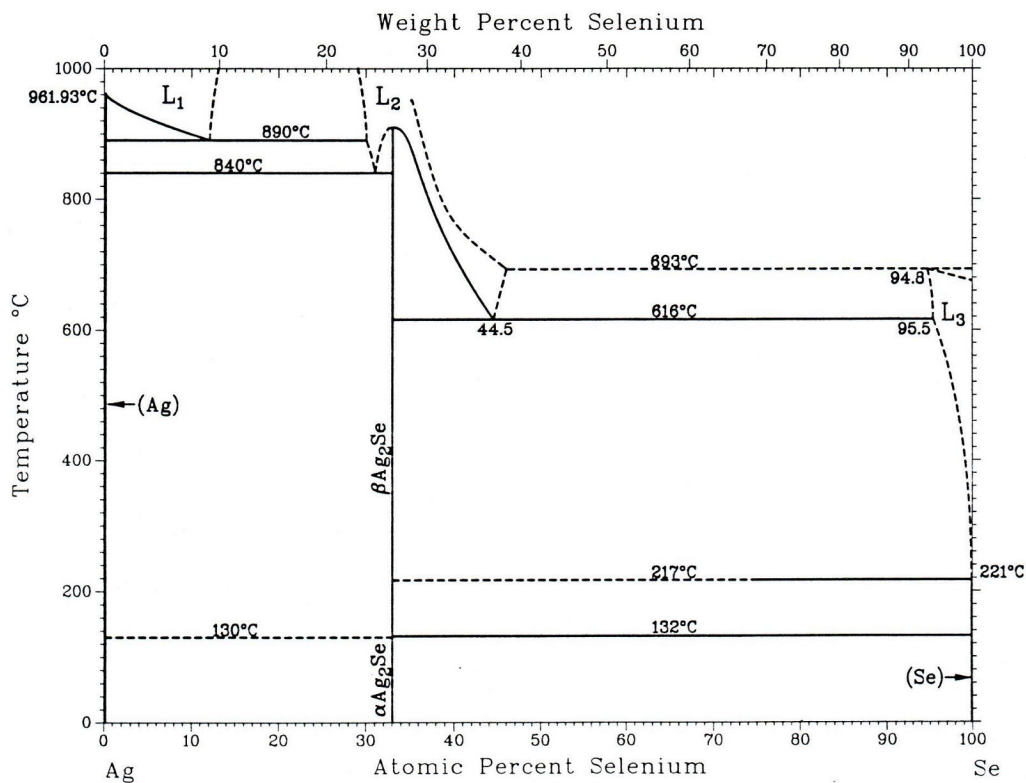


Abb. 6-1: Phasendiagramm Ag-Se aus MASSALSKI [11].

MUSTAFAEV et al. [12] züchteten $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ mittels des Chemischen Transports. In einem Temperaturgradienten $850 \rightarrow 720^\circ\text{C}$ mit dem Transportmittel I_2 schieden sie $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ -Kristalle mit einer Kantenlänge bis 5 mm ab.

Die thermodynamischen Daten der am Chemischen Transport von Ag_2Se beteiligten Substanzen sind in Tab. 6-1 aufgelistet.

Tab. 6-1: Thermodynamische Daten zum Chemischen Transport von Ag₂Se.

Substanz	ΔH_{298}^0 [kJ/mol]	S_{298}^0 [J/mol·K]	$c_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^{-5} T^2$ [J/mol·K]			Literatur
			a	b	c	
α -Ag ₂ Se _s	-16,1	150,1	65,15	54,89	0	[13]
β -Ag ₂ Se _s	0	193,5	80,5	9,45	0	[13]
Ag _s	0	42,7	24,22	2,74	0	[13]
γ -AgI _s	-61,8	115,5	35,77	71,13	0	[13]
α -AgI _s	-48,2	151,3	43,66	14,83	15,2	[13]
AgI _l	-15,3	201,7	58,58	0	0	[13]
AgI _g	155,9	275,1	38,92	0	-1,3	[13]
Ag ₃ I _{3,g}	14,6	510,8	133 *	0	0	[14]
AgBr _s	-100,6	107,1	33,18	64,43	0	[13]
AgBr _l	-65,2	174,5	62,34	0	0	[13]
AgBr _g	140,5	272,2	37,41	0	-1,4	[13]
Ag ₃ Br _{3,g}	-67,5	480 †	133 *	0	0	[15, 16]
AgCl _s	-127,1	96,2	30,1	52,96	6,3	[13]
AgCl _l	-87,9	167,1	67,66	-8,87	0	[13]
AgCl _g	89,0	246,1	37,41	0	-1,4	[13]
Ag ₃ Cl _{3,g}	-146,5	455,5	133 *	0	0	[16, 17]
I _g	106,8	180,8	20,39	0,4	0,28	[18]
I _{2,g}	62,4	260,7	37,4	0,57	-0,63	[18]
Br _g	111,9	175	19,87	1,49	0,4	[13]
Br _{2,g}	32,2	249,4	37,03	0,88	-1,1	[13]
Cl _g	121,3	165,2	23,74	-1,28	-1,3	[13]
Cl _{2,g}	0	223,1	36,61	1,08	-2,7	[13]
Se _s	0	42,3	17,89	25,01	0	[13]
Se _l	11,3	68	35,15	0	0	[13]
Se _g	235,4	176,7	21,46	1,51	-0,9	[13]
Se _{2,g}	136,7	243,6	44,6	-2,66	-2,5	[13]
Se _{3,g}	173,5	315,0	58,14	3,04	-2,2	[13]
Se _{4,g}	180,6	379,2	83,08	0,03	-2,5	[13]
Se _{5,g}	135,4	385,4	107,93	0,09	-5,9	[13]
Se _{6,g}	132,5	433,6	132,91	0,07	-5,9	[13]
Se _{7,g}	141,3	486,5	157,76	0,11	-8,8	[13]
Se _{8,g}	152,2	531,2	182,74	0,09	-4,9	[13]
H ₂ O _g	-241,8	188,8	34,38	7,84	-4,2	[13]

* geschätzt nach Cu₃X₃

† geschätzt

6.1.2 Transportversuche

In Tab. 6-2 sind die Transportversuche mit Ag_2Se aufgelistet. Dabei wurden das Transportmittel und die Transporttemperaturen variiert. Außerdem wurden noch spezielle Transportverfahren, wie die Pendelmethode und der Kurzstreckentransport, durchgeführt.

Die $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ -Kristalle haben eine grau-glänzende Farbe.

Abb. 6-2 zeigt Ag_2Se -Kristalle, die mit dem Transportmittel Brom gezüchtet wurden. Diese Kristalle sind typischerweise sehr klein, rundlich ausgebildet und oftmals miteinander verwachsen.

In Abb. 6-3 sind REM-Aufnahmen von $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ aus den Experimenten SK-196 und SK-201 dargestellt, die mit dem Transportmittel Iod gezüchtet wurden. Mit dem normalen stationären Verfahren konnten von $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ nur rundliche Kristalle hergestellt werden (z.B. Exp. SK-196). Mit der Pendelmethode (steigender Temperaturgradient bei konstanter Senktemperatur, Pendelverfahren 3, siehe Kap. 3.2.2) entstanden kleine Kristalle mit schön ausgebildeten Kristallflächen (Exp. SK-201). In Versuch SK-206 wurden die Ag_2Se -Kristalle unter alternierender Senktemperatur (Pendelverfahren 2, siehe Kap. 3.2.2) gezüchtet. Hierbei entstanden teilweise sehr große miteinander verwachsene Aggregate, teilweise aber auch Kristalle mit gut ausgebildeten Kristallflächen, die allerdings meist sehr klein waren (siehe Abb. 6-4).

Tab. 6-2: Transportversuche mit Ag₂Se.

Exp.	ABK Gesamt- menge [g]	Transp.- mittel Druck [bar]	Ampullen- querschnitt [cm ²]	Transport- temperatur [°C]	Transportdauer [h] Transportrate [mg/h]	SBK	Bemerkungen
SK-192	Ag ₂ Se 2	I ₂ 1	2,0	900→800	144 0,4	α-Ag ₂ Se	rundliche Kristalle bis 1mm
SK-194	Ag ₂ Se 2	Br ₂ 1	2,0	900→800	144 0,5	α-Ag ₂ Se	rundliche miteinander verwachsene Kristalle
SK-196	Ag ₂ Se 2	I ₂ 1	2,0	850→750	295 0,2	α-Ag ₂ Se	rundliche Kristalle bis 1mm
SK-197	Ag ₂ Se 2	Br ₂ 1	2,0	850→750	295 0,1	α-Ag ₂ Se	rundliche miteinander verwachsene Kristalle
SK-201	Ag ₂ Se 2	I ₂ 1	2,0	Pendel- verfahren *	-	α-Ag ₂ Se	Kristalle bis 3 mm, teilweise gut ausgebildete Kristallflächen
SK-202	Ag ₂ Se 2	I ₂ 1	2,0	750→700	216 0,1	α-Ag ₂ Se	rundliche Kristalle bis 3 mm
SK-204	Ag ₂ Se 2	I ₂ 0,5	7,0	Kurzstrecke 770→700	216 -	α-Ag ₂ Se	viele rundliche Kristalle bis 1mm
SK-205	Ag ₂ Se 2	I ₂ 0,5	7,0	Kurzstrecke 740→720	624 -	α-Ag ₂ Se	viele rundliche Kristalle bis 1mm
SK-206	Ag ₂ Se 2	I ₂ 1	4,5	Pendel- verfahren †	-	α-Ag ₂ Se	verwachsene Aggregate bis 3 mm oder gut ausgebildete Kristalle bis 1 mm
SK-235	Ag ₂ Se 2	Cl ₂ 0,27 (RT)	2,0	850→750	311 0,2	α-Ag ₂ Se	kleine rundliche Kristalle
SK-241	Ag ₂ Se 2	I ₂ 0,1	2,0	950→850	397 0,2	α-Ag ₂ Se	kleine gut ausgebildete und längliche Kristalle bis 1 mm

* nach Pendelverfahren 3 (siehe Kap. 3.2.2): T_S = 720 °C, T_Q(0) = 710 °C, Aufheizrate = 0,4 °C/h, T_Q(Ende) = 850 °C, Gesamtdauer 350 h.

† nach Pendelverfahren 2 (siehe Kap. 3.2.2): T_Q = 770 °C, T_S = 700 - 800 °C, Pendelamplitude = 1 h, Gesamtdauer 750 h.

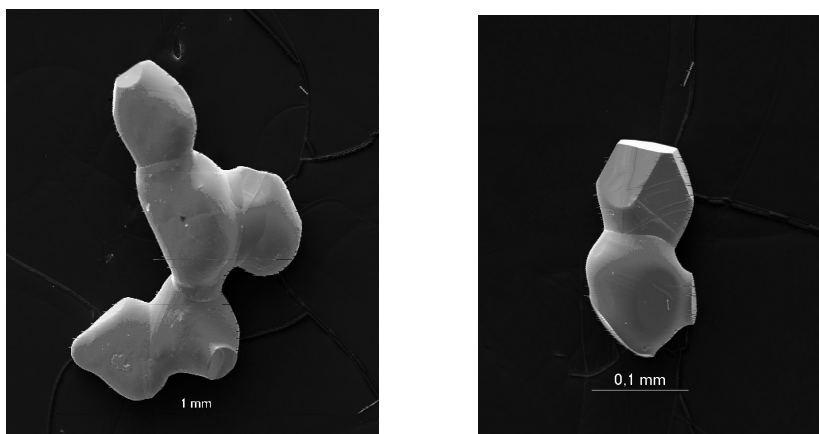


Abb. 6-2: REM-Aufnahmen von Ag₂Se-Kristallen aus Probe SK-194 (TM: Br₂).

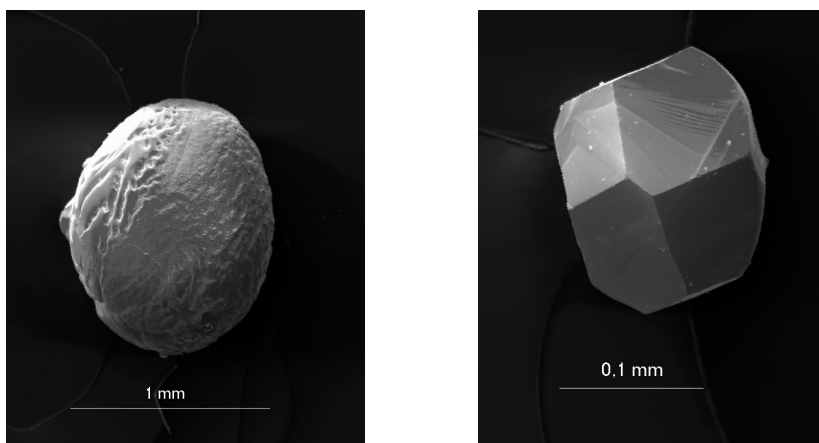


Abb. 6-3: (links) REM-Aufnahme von Ag₂Se aus Probe SK-196 (TM: I₂).
(rechts) REM-Aufnahme von Ag₂Se aus Probe SK-201 (TM: I₂, Pendelverfahren).

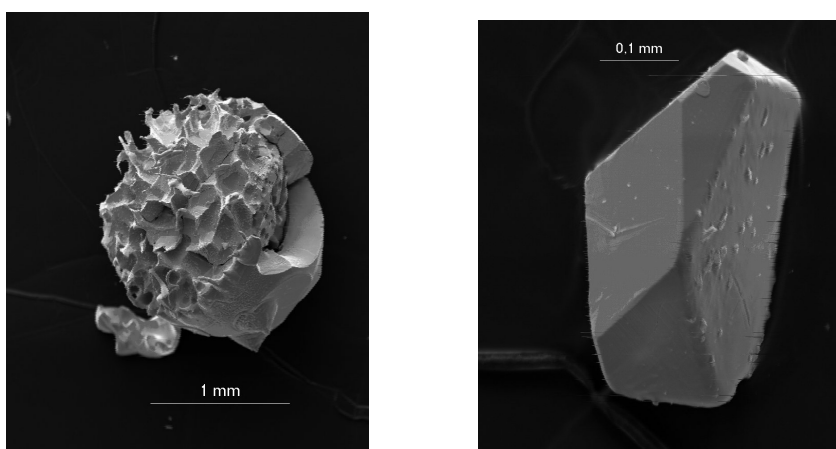


Abb. 6-4: REM-Aufnahmen von Ag₂Se-Kristallen aus Versuch SK-206 (TM: I₂, Pendelverfahren).

6.1.3 Auswertung und Diskussion

α -Ag₂Se läßt sich mit den Transportmitteln Iod, Brom und Chlor mittels des Chemischen Transports züchten. Die Transportraten sind allerdings bei allen drei Transportmitteln sehr gering (< 0,5 mg/h).

Mit dem normalen Verfahren des Chemischen Transports scheiden sich meist rundliche Kristalle ab. Diese Kristalle, die röntgenographisch eindeutig α -Ag₂Se sind (siehe Anhang, Kap. 8.4), sehen aus wie erstarrte Schmelzkügelchen. Da aber bei einem Transport von 850 nach 750 °C die SBK-Seite und die QBK-Seite unter der Schmelztemperatur von Ag₂Se (897 °C) liegen, dürfte ein Aufschmelzen der Ag₂Se-Kristalle nicht der Grund für die rundliche Kristallausbildung sein. Bei der Züchtung der α -Ag₂Se-Kristalle mit einer Pendelmethode (Versuch SK-201) entstanden Kristalle mit gut ausgebildetem Kristallhabitus. Bei diesem Pendelverfahren wurde der Temperaturgradient langsam von -10 °C (Klartransport) auf 140 °C mit einer Aufheizrate von 4 °C/h erhöht. Mittels dieser Methode können die Kristalle am Anfang wesentlich langsamer wachsen, wodurch gut ausgebildete Kristalle entstehen. Allerdings gelang es mit dieser Pendelmethode nicht, größere Kristalle zu züchten. Auch mit einem anderen Pendelverfahren (Versuch SK-206), bei dem der Temperaturgradient alterniert, so daß die Kristalle abwechselnd wachsen konnten und kleine Kristallite wieder aufgelöst wurden, brachte keine großen Kristalle hervor. Bei der Züchtung mit einem Kurzstreckentransport (Versuche SK-204, SK-205) entstanden trotz geringem Temperaturgradienten nur viele kleine rundliche Kristalle.

Für die thermodynamischen Berechnungen mit CVTRANS [19] wurden alle Spezies aus Tab. 6-1 zu Grunde gelegt und der Chemische Transport instationär berechnet. Die thermodynamischen Berechnungen zeigen (siehe Tab. 6-3), daß während des Transports das flüssige Silberhalogenid (AgX_(l) mit X = Cl, Br, I) entsteht (Schmelzpunkte: 430 bis 560 °C, Siedepunkte: 1500 bis 1560 °C [13]). Hier könnte die Ursache für die Abscheidung der rundlichen Kristalle liegen. Die Kristalle würden dann nicht durch die chemische Transportreaktion über die Gasphase entsprechend Gl. 6-1 entstehen.



Statt dessen bildet sich in der Senke das feste Silberselenid in einer Reaktion zwischen der Gasphase (gasförmiges Selen) und einer kondensierten Phase (flüssiges Silberhalogenid) nach Gleichungen 6-2 und 6-3.



Das flüssige Silberhalogenid entsteht in der Senke. In der Ausgabedatei im Anhang (Kap. 8.3) sind die unterschiedlichen Partialdrücke der Gasphasenspezies aufgelistet. Der Partialdruck vom AgI beträgt im ersten Rechnungszyklus in der Quelle $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ (850°C) und in der Senke $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ (750°C). Dies bedeutet, daß das AgI über eine Art Destillationsvorgang in die Senke gelangt. Im zweiten Rechnungszyklus liegt der Partialdruck des AgI in der Quelle bei $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ und in der Senke $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$. Jetzt hat sich bereits $\text{Ag}_2\text{Se}_{(s)}$ in der Senke gebildet.

Durch Erhöhung der Transporttemperaturen und Verringerung der eingewogenen Iodmenge sollte sich der Anteil des flüssigen Silberhalogenids verringern. Die Berechnungen für diese Ausgangsbedingungen ergeben eine wesentlich höhere Transportrate als für die anderen Versuche (Tab. 6-3). Versuch SK-241 wurde unter solchen Bedingungen mit 5 mg Iod von 950 nach 850°C transportiert. Bei diesem Versuch entstanden keine rundlich ausgebildeten Kristalle mehr, sondern sehr kleine Kristalle mit gut ausgebildeten Kristallhabitus und länglich-verformte Kristalle. Die Transportrate war mit $0,2 \text{ mg/h}$ nicht höher als in den vorherigen Versuchen.

Die berechneten Partialdrücke der Gasphasenspezies (siehe Ausgabedatei im Anhang, Kap. 8.3) zeigen, daß Silber hauptsächlich über das $\text{AgX}_{2(g)}$ transportiert wird, während das Trimer Ag_3X_3 , welches geringere Partialdrücke als das Monomer hat, das Silber von der Senke zur Quelle transportiert. Selen wird hauptsächlich als Se_2 in der Gasphase gelöst.

$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ -Kristalle mit einer Kantenlänge bis 5 mm wie MUSTAFAEV et al. [12] darstellten, konnten unter gleichen Bedingungen nicht erhalten werden.

Tab. 6-3: Thermodynamische Berechnungen für Ag₂Se mit CVTRANS.

ABK 2 g	Transportmittel Druck [bar]	Transport- temperatur [°C]	SBK berechnet	Transportrate berechnet [mg/h]	Transportrate experimentell [mg/h]
Ag ₂ Se	I ₂	900→800	Ag ₂ Se	0,1	0,4
	0,6		AgI (l)	-	-
Ag ₂ Se	I ₂	850→750	Ag ₂ Se	0,05	0,2
	0,6		AgI (l)	-	-
Ag ₂ Se	I ₂	950→850	Ag ₂ Se	1,0	0,2
	0,08		AgI (l)	-	-
Ag ₂ Se	Br ₂	900→800	Ag ₂ Se	0,04	0,5
	1,0		AgBr (l)	-	-
Ag ₂ Se	Br ₂	850→750	Ag ₂ Se	0,02	0,1
	0,9		AgBr (l)	-	-
Ag ₂ Se	Cl ₂	850→750	Ag ₂ Se	0,03	0,2
	0,6		AgCl (l)	-	-

Da nur eine Strukturanalyse von Pulvern bekannt ist, wurde in dieser Arbeit eine Röntgenstrukturanalyse an α -Ag₂Se-Einkristallen durchgeführt. Allerdings tat sich hierbei das Problem auf, daß durch die Phasenumwandlung vom kubischen β -Ag₂Se zum orthorhombischen α -Ag₂Se bei 132 °C [7] nur mehrdomänige Kristalle erhalten wurden. Unter mehreren untersuchten Kristallen fand sich schließlich einer mit einer Hauptdomäne von ca. 80% der Streukraft, der für die Intensitätsdatensammlung benutzt wurde. Die Gitterdefekte und die Anwesenheit weiterer Domänen werden als Ursache dafür gesehen, daß bei der Kristallstrukturverfeinerung nur mäßige Gütefaktoren erreicht wurden.

In den Tabellen Tab. 6-4 bis Tab. 6-7 sind die kristallographischen Daten und die aus der Röntgenstrukturanalyse bestimmten Werte für Lageparameter, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und -winkel aufgelistet. Die aus Pulverdaten abgeleitete Struktur wird bestätigt.

Die Kristallstruktur von α -Ag₂Se ist orthorhombisch (Raumgruppe P2₁2₁2₁). In der Elementarzelle befinden sich vier Selenatome und acht Silberatome (siehe Abb. 6-5). Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Silberatomen und einem Selenatom, die Lageparameter dieser drei Atome sind in Tab. 6-5 aufgelistet. Die Koordinationssphären von Ag1 und Ag2 sind unterschiedlich. Ag2 ist verzerrt trigonal-planar von drei Se-Atomen (Se1,

Se2 und Se3) umgeben, während Ag1 verzerrt tetraedrisch von vier Se-Atomen (Se1, Se4, Se5 und Se6) koordiniert wird (siehe Abb. 6-6).

Tab. 6-4: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung von α -Ag₂Se.

Summenformel	Ag ₂ Se
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterparameter	a = 433,7(1) pm b = 707,8(2) pm c = 782,5(2) pm
Volumen der Elementarzelle	240,2(1)·10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten Z pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte	1,292 g/cm ³
Absorptionskoeffizient μ	31,1 mm ⁻¹
F(000)	512
Kristallabmessungen	0,07 · 0,08 · 0,09 mm
Temperatur	300 K
Wellenlänge	Mo-K α (λ = 71,073 pm)
Winkelbereich der Datensammlung	7,7° bis 56,6°
hkl-Bereich	-5 ≤ h ≤ 5; -9 ≤ k ≤ 9; -10 ≤ l ≤ 10
Zahl der gemessenen Reflexe	3359
Zahl der unabhängigen Reflexe	588
Beobachtete Reflexe mit F > 2 σ	385
Interner R-Wert	0,152
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-97 und SHELXL-97
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix an F ² , kleinste Fehlerquadrate
Zahl der verfeinerten Parameter	28
GooF	1,457
R-Werte [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0,0808
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0,1166; wR ₂ = 0,1933
Flack-x-Parameter	0,49(9)
Restelektronendichten min. / max.	-2,22·10 ⁻⁶ e·pm ⁻³ / 2,05·10 ⁻⁶ e·pm ⁻³

Tab. 6-5: Lageparameter und äquivalent-isotrope Temperaturfaktoren für α -Ag₂Se.

Atom	x	y	z	U _{äq}	Besetzungsfaktor
Ag1	0,3551(8)	0,6153(4)	0,4501(4)	640(9)	1
Ag2	0,9731(8)	0,2746(4)	0,3614(5)	696(10)	1
Se1	0,6124(7)	0,4980(4)	0,1520(4)	448(7)	1

Tab. 6-6: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (definiert als Temperaturfaktor in der Form: $\exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^{*}c^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{12}hka^{*}b^{*})]$ (pm^2)) für $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag1	624(17)	579(15)	718(17)	61(14)	73(15)	-27(14)
Ag2	720(20)	570(15)	800(20)	-62(14)	-107(17)	144(13)
Se1	431(13)	371(12)	542(15)	3(12)	-11(13)	21(12)

Tab. 6-7: Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel in $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$.

Atome	Interatomarer Abstand [pm]	Atome	Bindungswinkel [°]
Ag1-Se1	269,2(4)	Se1-Ag1-Se4	136,3(1)
Ag1-Se4	271,4(4)	Se1-Ag1-Se5	119,2(1)
Ag1-Se5	282,9(4)	Se1-Ag1-Se6	101,3(1)
Ag1-Se6	291,2(4)	Se4-Ag1-Se5	91,7(1)
Ag2-Se1	266,0(4)	Se4-Ag1-Se6	93,2(1)
Ag2-Se2	276,3(4)	Se5-Ag1-Se6	112,2(1)
Ag2-Se3	281,0(4)	Se1-Ag2-Se2	141,3(1)
Ag1-Ag2a	300,4(4)	Se1-Ag2-Se3	122,9(1)
Ag1-Ag2b	371,1(4)	Se1-Ag2-Se3	94,4(1)
Ag1-Ag2c	304,0(4)		
Ag1-Ag1x	299,4(4)		
Ag1-Ag1y	299,4(4)		
Ag2-Ag2b	308,7(4)		
Ag2-Ag2d	308,7(4)		

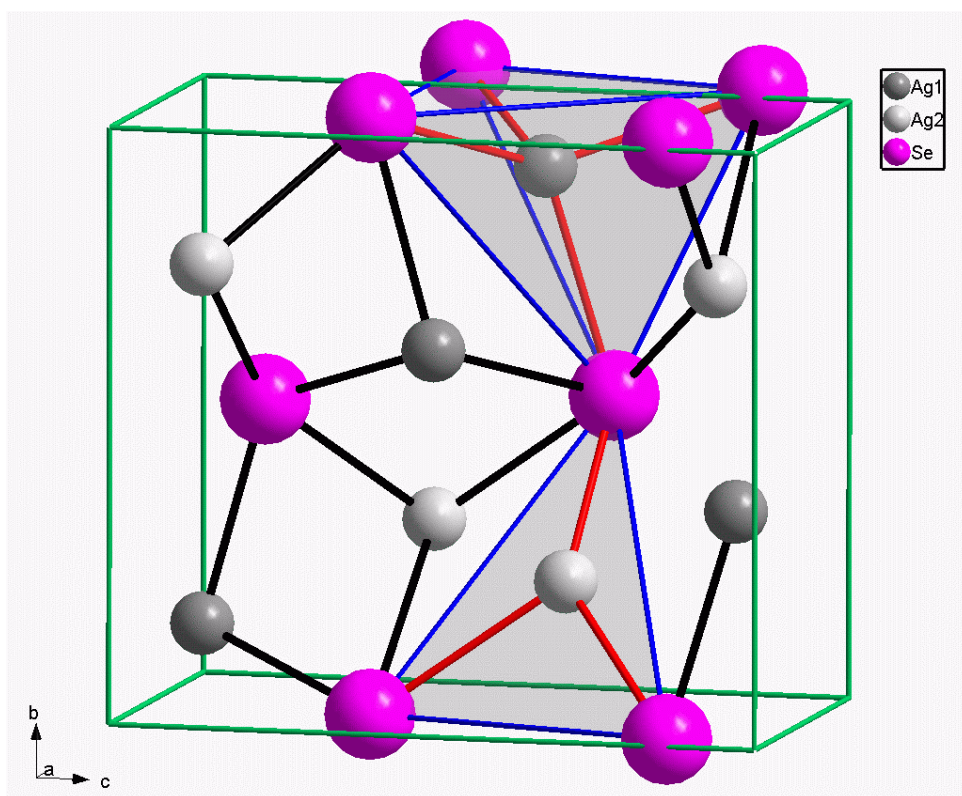


Abb. 6-5: Elementarzelle von α -Ag₂Se.

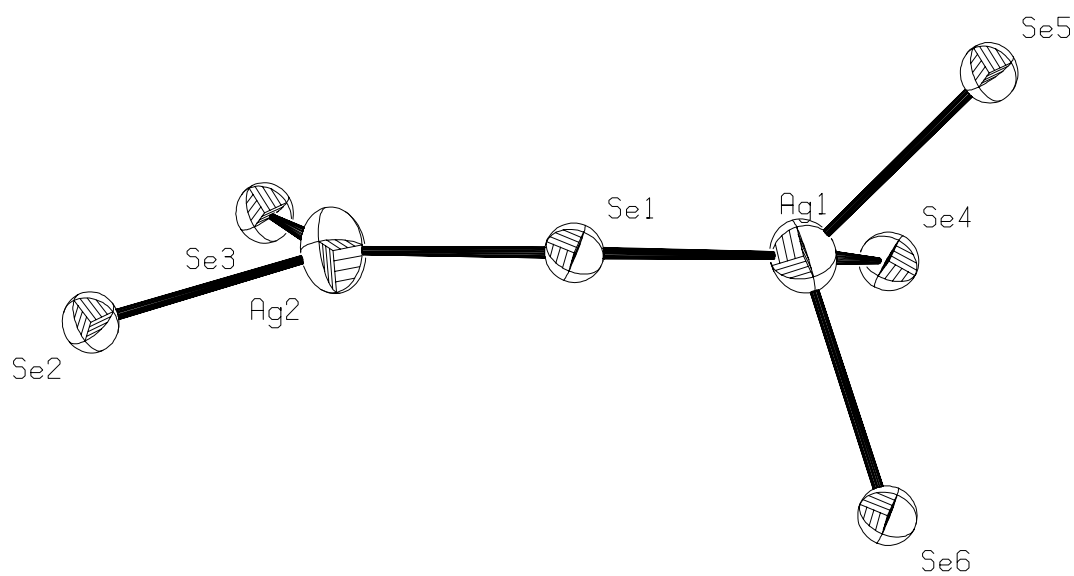


Abb. 6-6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von α -Ag₂Se.

6.2 Chemischer Transport von Ag_2S

6.2.1 Allgemeines zu Ag_2S

Ag_2S hat ähnliche physikalisch-chemische Eigenschaften wie Ag_2Se . Auch hier existiert eine strukturell-fehlgeordnete β -Modifikation und eine frenkelfehlgeordnete Tieftemperatur-Modifikation [3]. Beide Phasen haben mit der entsprechenden Phase des Silberselenids vergleichbare ionische und elektronische Eigenschaften. Obwohl das Sulfid schon länger und besser untersucht ist [20, 21, 22], existieren hier aber noch keine Messungen des Magnetowiderstands-Verhaltens. Da sich beide Chalkogenide sehr ähneln, wären vergleichende Messungen hierzu sehr interessant.

Ag_2S hat drei allotrope Modifikationen (α - Ag_2S , β - Ag_2S , γ - Ag_2S), wie das Phasendiagramm in Abb. 6-7 zeigt. Die Tieftemperatur-Modifikation α - Ag_2S (Mineralname: Akanthit) ist stöchiometrisch, während β - Ag_2S und γ - Ag_2S eine geringe Phasenbreite haben. β - Ag_2S bildet sich bei 178 °C aus α - Ag_2S und hat eine Umwandlungstemperatur zwischen 571 und 622 °C zum γ - Ag_2S . Die Hochtemperatur-Modifikation γ - Ag_2S schmilzt kongruent bei 842 °C.

α - Ag_2S ist monoklin. Für die Kristallstruktur werden in der Literatur zwei verschiedene Aufstellungen angegeben:

- Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 423$ pm, $b = 691$ pm, $c = 787$ pm, $\beta = 99,61^\circ$ [23],
- Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 423,1$ pm, $b = 693$ pm, $c = 952,6$ pm, $\beta = 125,5^\circ$ [24].

In Abb. 6-8 ist die Kristallstruktur von α - Ag_2S nach [24] dargestellt. Die Elementarzelle besteht aus vier Schwefelatomen und acht Silberatomen. Die α - Ag_2S -Kristallstruktur enthält zwei nicht-äquivalente Ag-Atome. Ag_2 ist trigonal-planar von drei S-Atomen umgeben, während Ag_1 verzerrt tetraedrisch koordiniert ist.

β - Ag_2S ist kubisch (Raumgruppe $\text{Im}3\text{m}$) mit der Gitterkonstante $a = 488,9$ pm [25]. γ - Ag_2S ist ebenfalls kubisch, mit $a = 626,9$ pm [26].

MUSTAFAEV et al. [12] züchteten α - Ag_2S mittels des Chemischen Transports. Mit dem Transportmittel I_2 transportierten sie von 825 nach 700 °C und bekamen Kristalle bis zu einer Kantenlänge von 4 mm.

Die am Chemischen Transport von Ag_2S beteiligten Substanzen sind mit ihren thermodynamischen Daten in Tab. 6-8 aufgelistet.

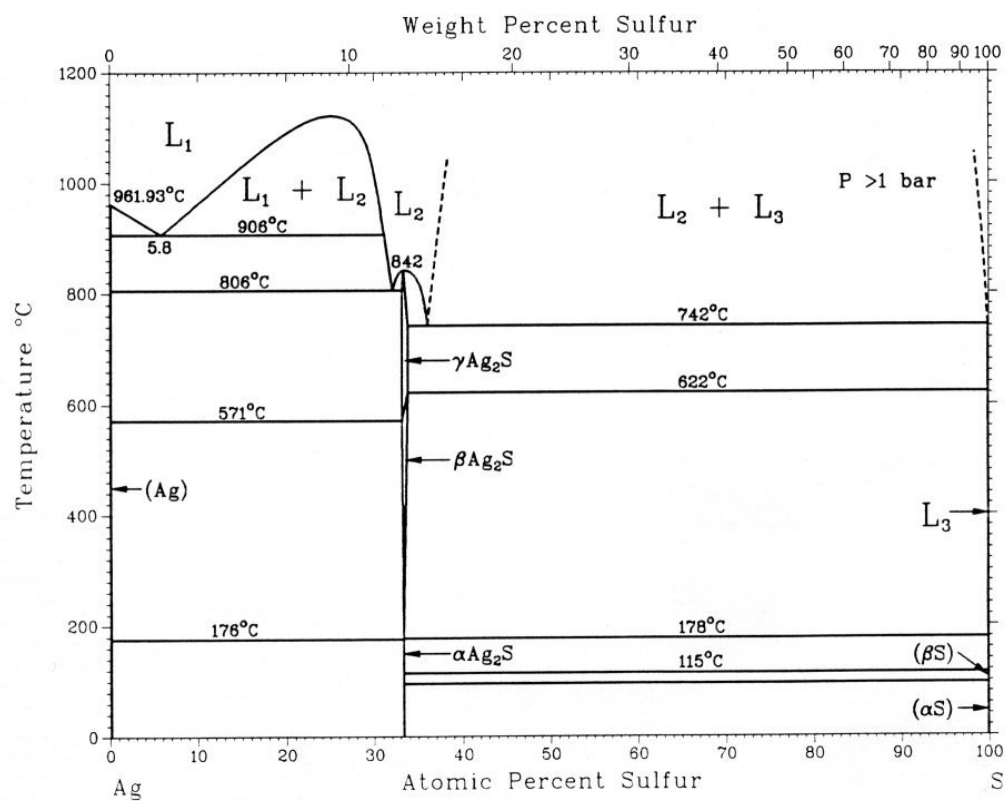


Abb. 6-7: Phasendiagramm Ag-S nach MASSALSKI [11].

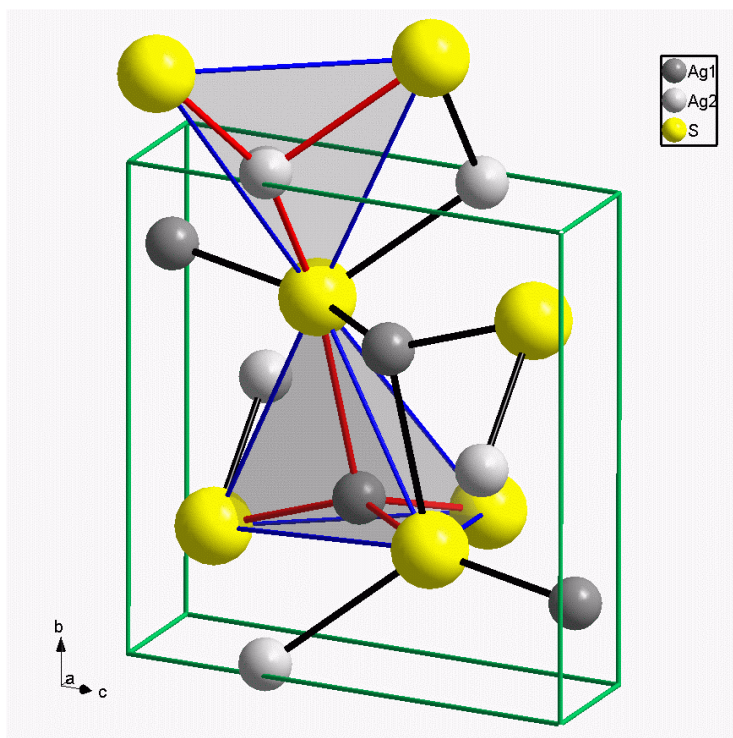


Abb. 6-8: Kristallstruktur von $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$.

Tab. 6-8: Thermodynamische Daten zum Chemischen Transport von Ag₂S.

Substanz	ΔH_{298}^0	S_{298}^0	$c_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^{-2}$			Literatur
	[kJ/mol]	[J/mol·K]	[J/mol·K]			
	a	b	c			
α -Ag ₂ S _s	-31,6	143,5	64,6	39,96	0	[13]
β -Ag ₂ S _s	-15,5	185,2	81,34	2,93	0	[13]
γ -Ag ₂ S _s	22,0	242,8	82,72	0	0	[13]
Ag _s	0	42,7	24,22	2,74	0	[13]
γ -AgI _s	-61,8	115,5	35,77	71,13	0	[13]
α -AgI _s	-48,2	151,3	43,66	14,83	15,2	[13]
AgI _l	-15,3	201,7	58,58	0	0	[13]
AgI _g	155,9	275,1	38,92	0	-1,3	[13]
Ag ₃ I _{3,g}	14,6	510,8	133 [*]	0	0	[14]
AgBr _s	-100,6	107,1	33,18	64,43	0	[13]
AgBr _l	62,34	174,5	62,34	0	0	[13]
AgBr _g	140,5	272,2	37,41	0	-1,4	[13]
Ag ₃ Br _{3,g}	-67,5	480 [†]	133 [*]	0	0	[15, 16]
AgCl _s	-127,1	96,2	30,1	52,96	6,3	[13]
AgCl _l	-87,9	167,1	67,66	-8,87	0	[13]
AgCl _g	89,0	246,1	37,41	0	-1,4	[13]
Ag ₃ Cl _{3,g}	-146,5	455,5	133 [*]	0	0	[16,17]
I _g	106,8	180,8	20,39	0,4	0,28	[18]
I _{2,g}	62,4	260,7	37,4	0,57	-0,63	[18]
Br _g	111,9	175	19,87	1,49	0,4	[13]
Br _{2,g}	32,2	249,4	37,03	0,88	-1,1	[13]
Cl _g	121,3	165,2	23,74	-1,28	-1,3	[13]
Cl _{2,g}	0	223,1	36,61	1,08	-2,7	[13]
α -S _s	0	32,1	14,8	24,08	0,7	[13]
β -S _s	2	38,1	17,55	19,61	0	[13]
S _l	4,3	43,8	45,03	-16,64	0	[13]
S _g	277,0	167,8	22,59	23,01	0	[18]
S _{2,g}	128,6	228,2	36,48	0,67	-3,77	[18]
S _{3,g}	141,5	269,5	47,8	0	0	[18]
S _{4,g}	145,8	310,6	67,6	0	0	[18]
S _{5,g}	109,4	308,6	89,5	0	0	[18]
S _{6,g}	101,9	354,1	111,6	0	0	[18]
S _{7,g}	113,7	407,7	113,5	0	0	[18]
S _{8,g}	100,4	430,3	156	0	0	[18]
H ₂ O _g	-241,8	188,8	34,38	7,84	-4,2	[13]

* geschätzt wie Cu₃X₃

† geschätzt

6.2.2 Transportversuche

Die Transportversuche mit Ag_2S sind in Tab. 6-9 aufgeführt. Neben dem normalen stationären Verfahren wurde auch die Pendelmethode eingesetzt.

Tab. 6-9: Transportversuche mit Ag_2S .

Exp.	ABK Gesamt- menge [g]	Transport- mittel Druck [bar]	Ampullen- querschnitt [cm ²]	Transport- temperatur [°C]	Transportdauer [h] Transportrate [mg/h]	SBK	Bemerkungen
SK-191	Ag_2S 2	I_2 1	2,0	900→800	144 0,1	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	graue Kristalle bis 1 mm, meist rundlich, aber auch mit schönen Kristallflächen
SK-195	Ag_2S 2	I_2 1	2,0	Pendel- verfahren *	- -	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	kleine, aber gut ausgebildete Kristalle
SK-199	Ag_2S 2	Br_2 1	2,0	Pendel- verfahren *	- -	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	kleine Kristalle, teilweise rundlich
SK-236	Ag_2S 2	Cl_2 0,27 (RT)	2,0	850→750	190 0,03	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	kleine rundliche Kristalle
SK-244	Ag_2S 2	I_2 0,8	2,0	900→800	397 0,1	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	kleine rundliche Kristalle

Abb. 6-9 zeigt eine Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme von $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ aus Experiment SK-191. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Kristalle entweder rundlich ausgebildet sind oder über einen schönen Kristallhabitus verfügen.

* nach Pendelverfahren 3 (siehe Kap. 3.2.2): $T_S = 720\text{ °C}$, $T_Q(0) = 710\text{ °C}$, Aufheizrate = $0,4\text{ °C/h}$, $T_Q(\text{Ende}) = 850\text{ °C}$, Gesamtdauer 350 h.

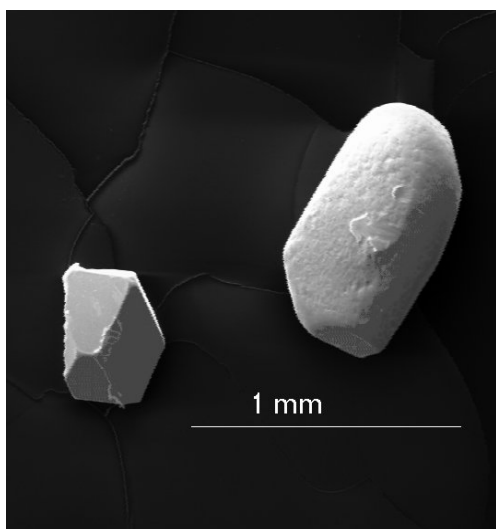


Abb. 6-9: REM-Aufnahme von Ag_2S -Kristallen aus Experiment SK-191.

6.2.3 Auswertung und Diskussion

$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ läßt sich mit Iod, Brom und Chlor transportieren, allerdings mit sehr geringen Transportraten ($< 0,1 \text{ mg/h}$). Ähnlich wie beim $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ scheiden sich beim Chemischen Transport von Ag_2S kleine, meist rundliche Kristalle ab. Durch Pendelexperimente (SK-195, SK-199) konnte die Größe der Kristalle nicht erhöht werden, aber es schieden sich auch hier durch das langsamere Wachstum besser ausgebildete Kristalle ab. Bei den Transportmitteln Brom und Chlor neigen die Kristalle mehr zu einem rundlicheren Kristallhabitus als mit dem Transportmittel Iod.

Für die thermodynamischen Berechnungen mit CVTRANS wurden alle Spezies aus Tab. 6-8 berücksichtigt und der Chemische Transport instationär berechnet. Diese thermodynamischen Berechnungen zum Chemischen Transport von Ag_2S (siehe Tab. 6-10) ergeben ähnliche Ergebnisse wie bei Ag_2Se . Auch hier bildet sich das flüssige Silberhalogenid (AgI , AgBr oder AgCl), so daß sich die Bildung der Ag_2S -Kristalle über die Gleichungen 6-4 und 6-5 beschreiben läßt:



In Versuch SK-244 wurde die Iodeinwaage verringert und die Transporttemperatur auf 900 nach 800 °C erhöht, dabei entstanden allerdings wieder die kleinen, rundlichen Kristalle. Auch die Transportrate (0,1 mg/h) konnte bei diesem Versuch nicht gesteigert werden. Das Silber wird hauptsächlich über das gasförmige AgX transportiert. Die für den Transport entscheidende Schwefelspezies ist das S₂.

Tab. 6-10: Thermodynamische Berechnungen für Ag₂S mit CVTRANS.

ABK 2 g	Transportmittel Druck [bar]	Transport- temperatur [°C]	SBK berechnet	Transportrate berechnet [mg/h]	Transportrate experimentell [mg/h]
Ag ₂ S	I ₂	900→800	Ag ₂ Se	0,1	0,1
	0,6		AgI (l)	-	-
Ag ₂ S	I ₂	850→750	Ag ₂ Se	0,06	-
	0,6		AgI (l)	-	-
Ag ₂ S	I ₂	900→800	Ag ₂ Se	0,7	0,1
	0,08		AgI (l)	-	-
Ag ₂ S	Br ₂	850→750	Ag ₂ Se	0,01	-
	1,0		AgBr (l)	-	-
Ag ₂ S	Cl ₂	850→750	Ag ₂ Se	< 0,01	0,03
	0,6		AgCl (l)	-	-

6.3 Chemischer Transport im System PdS/PtS

Pd und Pt bevorzugen in Kristallstrukturen eine quadratisch-planare Umgebung. Es wäre interessant zu untersuchen, ob sich Pd und Pt auch in andere Koordinationssphären einbauen lassen, z.B. in ZnS mit tetraedrischer Koordination. Dazu ist es notwendig, Transportexperimente mit PdS und PtS durchzuführen, um geeignete Transportmittel und Transporttemperaturen herauszufinden. Außerdem soll der gemeinsame Transport von PdS und PtS bearbeitet werden.

6.3.1 Allgemeines zu PdS und PtS

In Abb. 6-10 sind Teile des ternären Phasendiagramms Pd/Pt/S für die Temperaturen 800 und 1000 °C dargestellt [27]. Zwischen PtS und PdS gibt es keine vollständige Mischkristallreihe, aber beträchtliche Mischungsbereiche. Mineralogisch werden die Phasen mit drei verschiedenen Namen bezeichnet: Cooperite sind (Pt,Pd)S-Mischkristalle, die auf der Struktur des reinen PtS aufbauen. Vysotskit ist reines PdS, während die (Pd,Pt)S-Mischkristalle, die auf der Vysotskit-Struktur aufbauen, als Braggite bezeichnet werden.

Im Phasendiagramm für 800 °C ist zu erkennen, daß in Cooperite bis 46 Mol% PdS eingebaut werden kann. Die Braggite nehmen maximal 24 Mol% PtS auf. Zwischen 46 und 76 Mol% PdS existiert eine Mischungslücke im System PtS/PdS. Bei 1000 °C verkleinert sich das Stabilitätsfeld der Cooperite (maximal 30 Mol% PdS), während sich der Mischungsbereich der Braggite vergrößert und in Richtung PtS verschiebt. Der Braggit-Bereich liegt hier zwischen $\text{Pd}_{0,40}\text{Pt}_{0,60}\text{S}$ und $\text{Pd}_{0,84}\text{Pt}_{0,16}\text{S}$ und erreicht nicht mehr das reine PdS.

Die Sulfide vom zweiwertigen Pd und Pt kristallisieren im tetragonalen Kristallsystem. PtS (Cooperit) kristallisiert in der Raumgruppe $P4_2/mmc$ mit den Gitterkonstanten $a = 347$ pm und $c = 612$ pm [28]. Ein Platinatom ist quadratisch-planar von vier Schwefelatomen umgeben (Abb. 6-11). Die S-Pt-S-Winkel sind allerdings nicht genau 90°, sondern 82,5° und 97,5°. Die S-Atome werden von Pt-Atomen tetraedrisch koordiniert, wobei die Winkel mit 97,5° bzw. 115° vom Idealwinkel abweichen [29]. PdS (Vysotskit) liegt in der Raumgruppe $P4_2/m$ vor, wobei die Gitterkonstanten mit $a = 643,0$ pm und $c = 663,0$ pm angegeben werden [30]. Das Palladiumatom wird von vier Schwefelatomen koordiniert, dabei ist die Umgebung leicht verzerrt quadratisch-planar (Abb. 6-12).

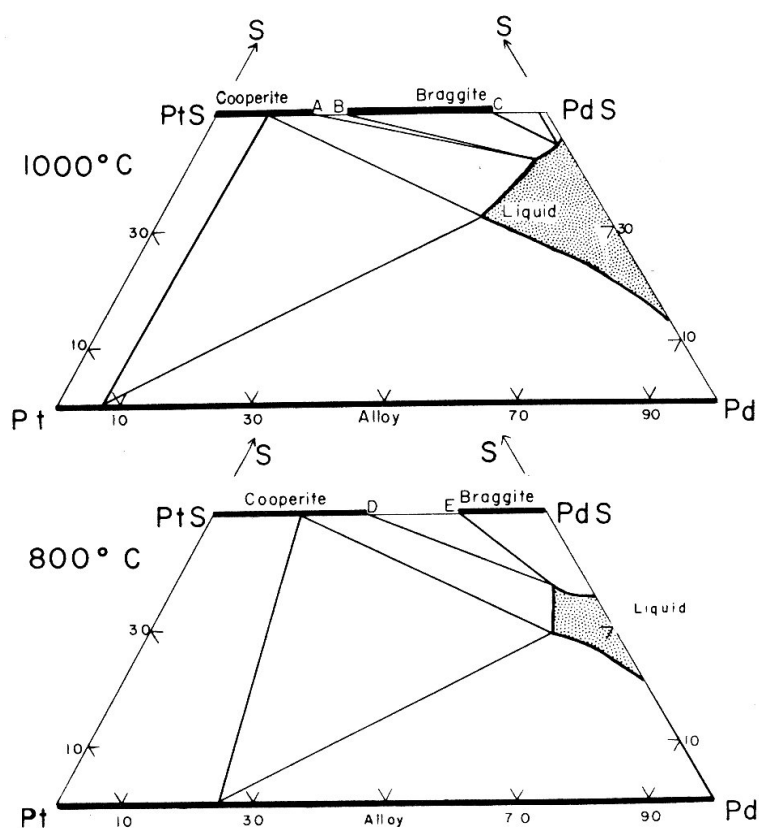


Abb. 6-10: Phasendiagramm Pd/Pt/S für 1000 °C und 800 °C [27].

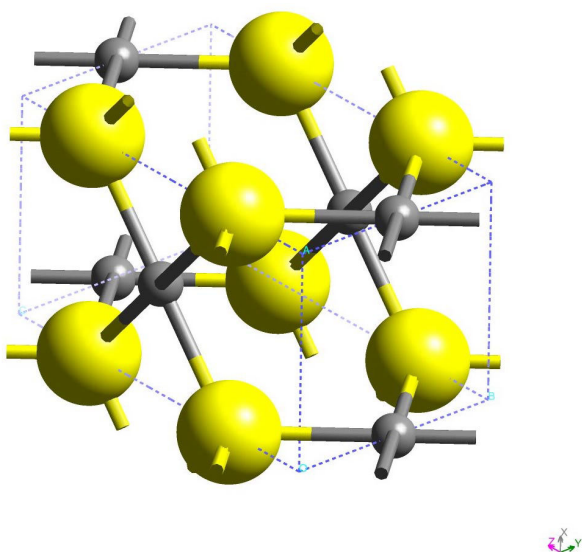


Abb. 6-11: Kristallstruktur von PtS (Cooperit) (grau: Platinatome, gelb: Schwefelatome).

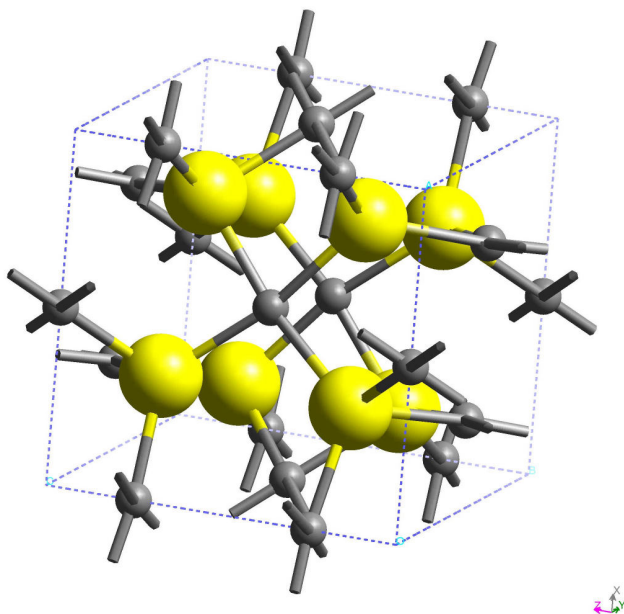


Abb. 6-12: Kristallstruktur von PdS (Vysotskit) (grau: Palladiumatome, gelb: Schwefelatome).

Der Chemische Transport von PdS und PtS wurde von WEHMEIER [31] durchgeführt. WEHMEIER transportierte PdS mit I_2 endotherm von 1020 nach 920 °C sowie mit dem Transportmittel Schwefel von 980 nach 900 °C. PtS konnte WEHMEIER nur mit Schwefel transportieren (1040 → 930 °C), ähnliche Ergebnisse mit I_2 als Transportmittel konnten nicht erzielt werden.

6.3.2 Transportversuche

In Tab. 6-11 sind die Transportversuche an den binären Systemen PdS und PtS sowie am ternären System PdS/PtS aufgelistet. Dabei wurde das Transportmittel variiert sowie im ternären System die Zusammensetzung. Ein Pendalexperiment wurde durchgeführt, um die sich abscheidenden Kristalle zu vergrößern.

Tab. 6-11: Transportversuche im System PdS/PtS.

Exp.	ABK Gesamt- menge [g]	Transport- mittel Druck [bar]	Transport- temperatur [°C]	Transport- dauer [h] Transportrate [mg/h]	SBK	Bemerkungen
PdS						
SK-179	PdS 0,2	I ₂ 1	900→700	258 -	PdS (Vys)	grau-silberne dünne Nadeln bis 1 mm Länge
SK-180	PdS 0,2	Br ₂ 1	900→700	93 -	PdS (Vys)	grau-silberne dünne Nadeln bis 1 mm Länge
SK-212	PdS 0,5	Br ₂ 1	Pendel- verfahren *	- -	PdS (Vys)	dickere Nadeln bis 3 mm Länge, Polyeder bis 3 mm Kantenlänge
SK-230	PdS 0,5	Cl ₂ 0,27 (RT)	900→700	190 0,07	PdS (Vys)	Nadeln, teilweise sehr lang (bis 8 mm Länge)
PtS						
SK-213	PtS 0,5	Br ₂ 1	900→700	292 -	PtS (Coop)	sehr kleine Kristalle (< 0,5 mm)
SK-225	PtS 0,5	Br ₂ 1	900→700	290 -	kein Transport	-
SK-229	PtS 0,5	Cl ₂ 0,27 (RT)	900→700	190 0,02	PtS (Coop)	sehr kleine Kristalle
PdS/PtS						
SK-220	Pd _{0,50} Pt _{0,50} S 0,5	Br ₂ 1	900→700	312 -	PdS (Vys) [†]	grau-silberne dünne Nadeln bis 2 mm Länge
SK-222	Pd _{0,50} Pt _{0,50} S 0,5	Cl ₂ 0,27 (RT)	900→700	188 -	Amp.mitte: Pd _{0,63} Pt _{0,37} S (Brag) Amp.spitze: α/β-PdCl ₂ , PtS (Coop)	Aggregate von Nadeln (Brag), rote Nadeln (PdCl ₂), sehr kleine graue Kristalle (PtS)
SK-232	Pd _{0,25} Pt _{0,75} S 0,5	Cl ₂ 0,27 (RT)	900→700	190 0,17	Pt _{0,84} Pd _{0,16} S (Coop)	Aggregate von Nadeln
SK-233	Pd _{0,75} Pt _{0,25} S 0,5	Cl ₂ 0,27 (RT)	900→700	190 0,16	Pd _{0,90} Pt _{0,10} S (Brag)	lange Nadeln, Plättchen, Aggregate von Nadeln

* nach Pendelverfahren 1 (siehe Kap. 3.2.2): T_Q = 900 °C, T_S = 700 °C, T_{Q'} = 700 °C, T_{S'} = 900 °C, Kristallwachstum 3 h, Kristallauflösung 1,5 h, 200 Pendelungen, Gesamtdauer ca. 960 h.

[†] Mit EDX war kein Pt nachweisbar.

In Abb. 6-13 sind REM-Aufnahmen von PdS-Kristallen dargestellt. PdS-Kristalle zeigen meist ein nadelförmiges Kristallwachstum. Mit den Transportmitteln Iod und Brom waren die Kristalle sehr klein. Mit der Pendelmethode (Exp. SK-212) waren die mit Brom transportierten Kristalle deutlich größer im Vergleich zum stationären Transport (Exp. SK-180) (siehe Größenvergleich in Abb. 6-14). Unter der Verwendung von Chlor als Transportmittel waren die Kristalle etwas größer als bei Brom und Iod (Abb. 6-15), teilweise kamen sehr lange dünne Nadeln vor. Alle abgeschiedenen PtS-Kristalle waren generell sehr klein (Abb. 6-16). Im Mischsystem PdS/PtS wuchsen die nadelförmigen Kristalle häufig in Aggregate zusammen (Abb. 6-17).

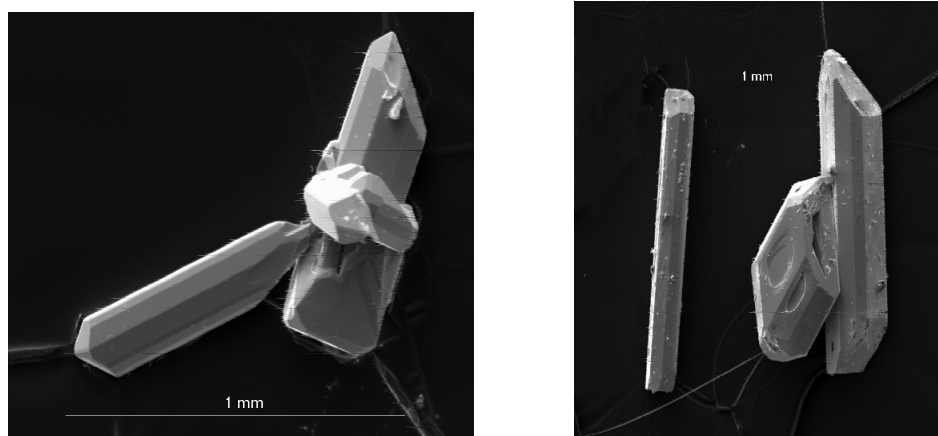


Abb. 6-13: (links) PdS-Kristall aus Probe SK-180 (TM: Br₂).
(rechts) PdS-Kristalle aus SK-212 (TM: Br₂, Pendelverfahren).

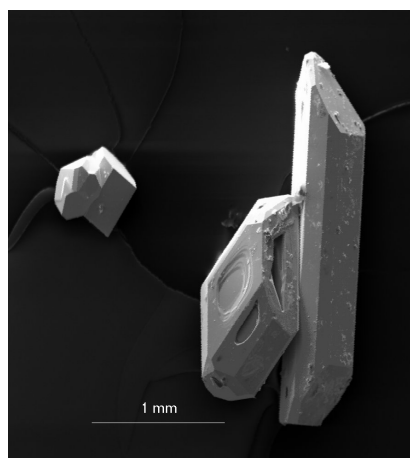


Abb. 6-14: Größenvergleich SK-180 (stationäre Methode, linker Kristall)
gegen SK-212 (Pendelverfahren, rechter Kristall).



Abb. 6-15: PdS-Kristall aus Probe SK-230 (TM: Cl₂).

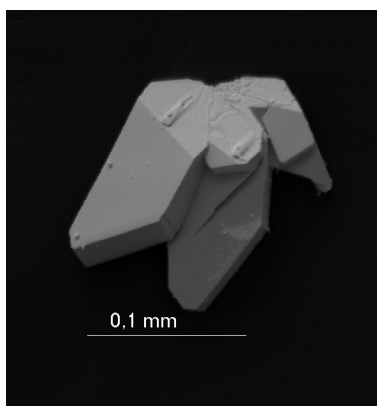


Abb. 6-16: PtS-Kristall (Exp. SK-229, TM: Cl₂).

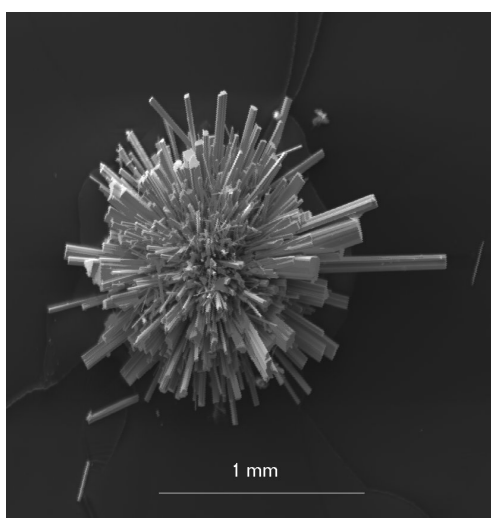


Abb. 6-17: Aggregat von Pd_{0,62}Pt_{0,38}S-Nadeln (Exp. SK-220, TM: Br₂).

Die Gitterkonstanten der reinen Sulfide und deren Mischphasen sind in Tab. 6-12 aufgeführt.

Tab. 6-12: Gitterparameter von PdS, PtS und deren Mischkristalle.

Probe	SBK	<i>a</i> [pm]	<i>c</i> [pm]	<i>V</i> _{EZ} [pm]
PdS				
SK-179	PdS (Vys)	639	657	268,3 [*]
SK-180	PdS (Vys)	641,5(3)	659,5(4)	271,4 [*]
SK-212	PdS (Vys)	639,7(4)	658,8(7)	269,6 [*]
PtS				
SK-213	PtS (Coop)	346	610	73,0 [*]
PdS/PtS				
SK-220	PdS (Vys)	640,2(4)	658,8(5)	270,0 [*]
SK-222	Pd _{0,63} Pt _{0,37} S (Brag)	642,73(4)	661,17(5)	273,125(17)
SK-232	Pt _{0,84} Pd _{0,16} S (Coop)	347,01(3)	613,82(8)	73,912(9)
SK-233	Pd _{0,90} Pt _{0,10} S (Brag)	642,71(3)	660,54(4)	272,853(16)

6.3.3 Auswertung und Diskussion

PdS läßt sich mit Chlor, Brom und Iod endotherm transportieren. Mit dem normalen stationären Verfahren ließen sich mit Chlor als Transportmittel die größten Kristalle züchten. Die Größe der Kristalle läßt sich mit der Pendelmethode deutlich steigern (Exp. SK-212, Transportmittel Br₂), dabei wurde das Pendelverfahren mit einem alternierenden Temperaturgradienten (Pendelverfahren 3, siehe Kap. 3.2.2) verwendet. Die Kristalle wuchsen drei Stunden bei 900 nach 700 °C und wurden dann 1,5 Stunden wieder aufgelöst. Dadurch bildeten sich wenige, aber dickere Nadeln oder größere polyedrische Kristalle.

PtS läßt sich nicht mit Iod transportieren. Dies bestätigt die Ergebnisse von WEHMEIER [31]. In einem Versuch konnten mit Brom als Transportmittel sehr kleine Kristalle (< 0,2 mm) von PtS abgeschieden werden, allerdings ließ sich dieser Versuch nicht reproduzieren. Mit Chlor hingegen lassen sich kleine Kristalle (ca. 1 mm) züchten, allerdings mit sehr geringer Transportrate (≈ 0,02 mg/h).

Im quasibinären System PdS/PtS ließen sich nur mit dem Transportmittel Chlor Mischkristalle von (Pd,Pt)S abscheiden, mit Brom wurde nur reines PdS transportiert. Dabei

^{*} Einkristallaufnahme

konnte sowohl PdS in die PtS-Struktur (Cooperit) als auch PtS in die PdS-Struktur (Vysotskit) eingebaut werden.

In Versuch SK-222 schieden sich bei einer Senkentemperatur von 700 °C Braggit-Kristalle mit 62 Mol% PdS ab. Dieses ist nicht in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm, da bereits bei dem Phasendiagramm für 800 °C das Stabilitätsfeld der Braggite sich nicht so weit in Richtung PtS hineinzieht. Diese Kristalle haben sich allerdings in der Ampullenmitte abgeschieden, wo Temperaturen größer 800 °C geherrscht haben. Die Mischkristalle haben sich somit am Rande ihrer Stabilitätsgrenzen abgeschieden. In den Versuchen SK-222 und SK-233, wo sich Braggit-Mischkristalle abgeschieden haben, wurde das PdS im SBK im Vergleich zum ABK angereichert. Bei den Braggiten ist zu erkennen, daß sich das Gitter beim Einbau von Pt ins PdS-Gitter stark erweitert (Tab. 6-12).

In Versuch SK-232 schieden sich PdS/PtS-Mischkristalle im Cooperit-Typ ab. Bei diesen Kristallen wurde 16 Mol% PdS in das PtS-Gitter eingebaut, was zu einer leichten Gittererweiterung führte. Die Zusammensetzung dieser Mischkristalle steht im Einklang mit dem Phasendiagramm, da auch bei einer Abscheidungstemperatur von 700 °C das Stabilitätsfeld der Cooperite relativ groß ist.

Literatur zu Kapitel 6:

- [1] C. KORTE, *Dissertation*, Universität Hannover **1996**.
- [2] S. MIYATANI, *J. Phys. Soc. Japan* **1958**, 13, 317.
- [3] G. BECK, *Diplomarbeit*, Universität Hannover **1997**.
- [4] U. v. OEHSSEN, H. SCHMALZRIED, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1981**, 85, 7.
- [5] R. XU, A. HUSMANN, T. F. ROSENBAUM, M. L. SABOUNGI, J. E. ENDERBY, P. B. LITTLEWOOD, *Nature* **1997**, 390/6, 57.
- [6] G. BECK, persönliche Mitteilung.
- [7] M. BELLATI, S. LUSSANA, *Z. Phys. Chem.* **1890**, 5, 282.
- [8] G. PELLINI, *Gazz. Chim. Ital.* **1915**, 45, 533.
- [9] G. A. WIEGERS, *Am. Mineral.* **1971**, 56, 1882.
- [10] T. J. M. SMIT, E. VENEMA, J. WIERMA, G. A. WIEGERS, *J. Solid State Chem.* **1970**, 2, 309.
- [11] T. B. MASSALSKI, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International **1990**.
- [12] F. M. MUSTAFAEV, F. I. ISMAILOV, A. S. ABBASOV, *Izvest. AN Neorg. Mater.* **1975**, 11, 1552.
- [13] M. BINNEWIES, E. MILKE, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, WILEY-VCH, Weinheim **1999**.
- [14] M. BINNEWIES, H. SCHÄFER, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1973**, 395, 63.
- [15] O. BERNAUER, K. G. WEIL, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, 78, 1339.
- [16] M. BINNEWIES, K. RINKE, H. SCHÄFER, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1973**, 395, 50.
- [17] M. BINNEWIES, *Diplomarbeit*, Universität Münster **1971**.
- [18] M. BINNEWIES, *Chemische Gleichgewichte*, Verlag Chemie, Weinheim **1996**.
- [19] R. GRUEHN, R. GLAUM, O. TRAPPE, *Computerprogramm CVTrans*, Universität Gießen **1997**.
- [20] H. SCHMALZRIED, *Prog. Solid State Chem* **1980**, 13, 119.
- [21] H. REYE, H. SCHMALZRIED, *Z. Phys. Chem.* **1981**, 128, 93.
- [22] K. WEISS, *Z. Naturforsch.* **1969**, 24a, 184.
- [23] A. J. FRUEH, *Z. Krist.* **1958**, 110, 136.
- [24] R. SADANAGA, S. SUENO, *Min. J. Japan* **1967**, 5, 124.
- [25] P. RAHLFS, *Z. Phys. Chem.* **1936**, 31, 157.
- [26] S. DJURLE, *Acta Chem. Scand.* **1958**, 12, 1427.
- [27] L. J. CAPRI, J. H. G. LAFLAMME, J. M. STEWART, K. TURNER, B. J. SKINNER, *Am. Mineral.* **1978**, 63, 832.
- [28] F. A. BANNISTER, M. H. HEY, *Mineral. Mag.* **1932**, 23, 188.

- [29] A. F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford **1986**.
- [30] T. F. GASKELL, *Z. Krist.* **1937**, 96, 203.
- [31] F. WEHMEIER, *Dissertation*, Universität Münster **1967**.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnten erfolgreich binäre, ternäre und quaternäre Chalkogenide (Sulfide, Selenide) mittels des Chemischen Transports gezüchtet werden.

ZnS läßt sich durch den Chemischen Transport mit Iod, Brom und Chlor abscheiden. Beim Transport mit Iod wurden die höchsten Transportraten erzielt. Hierbei konnte gezeigt werden, daß die Transportraten abhängig vom Temperaturgradienten, vom Ampulleninnendruck und vom Ampullenquerschnitt sind. Die idealen Bedingungen für den Chemischen Transport von ZnS sind: Transportmittel I₂, Ampulleninnendruck 1 bar, Temperaturgradient $\Delta T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ampullen mit einer Querschnittsfläche von 2 cm^2 .

Im Gegensatz zum Iod und Brom schieden sich beim Transport mit Chlor ZnS-Kristalle in der hexagonalen Wurtzit-Modifikation ab. In diese Kristalle ist ca. 1 Atom% Chlor eingebaut, das offenbar die hexagonale Struktur begünstigt. Weitere Untersuchungen zur Bildung und Stabilität dieser Wurtzit-Phase sollen folgen.

Die Untersuchungen an den drei quasibinären Systemen MnS/ZnS, FeS/ZnS und FeS/MnS haben gezeigt, daß durch Chemischen Transport mit Iod im Einklang mit den Phasendiagrammen folgende Mischphasen erhalten werden können: (Mn,Zn)S (Zinkblende- und Wurtzit-Typ), (Fe,Zn)S (Zinkblende- und Wurtzit-Typ), (Fe,Mn)S (Kochsalz-Typ), MnS(ZnS) (Kochsalz-Typ), FeS(ZnS) und FeS(MnS) (beide Nickelarsenid-Typ).

Im quasiternären System FeS/MnS/ZnS konnten mittels Chemischen Transports vier unterschiedliche Mischphasen abgeschieden werden: (Fe,Mn,Zn)S (Zinkblende- und Wurtzit-Typ), (Fe,Mn)S(ZnS) (Kochsalz-Typ) und FeS(MnS,ZnS) (Troilit). Anhand der Zusammensetzung der Mischphasen konnte ein Phasendiagramm für das System FeS/MnS/ZnS erstellt werden (siehe Abb. 7-1).

Die Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers übt einen maßgeblichen Einfluß auf den Senkenbodenkörper aus, so daß gezielt Mischphasen definierter Zusammensetzung und Struktur angesteuert und präpariert werden können. ZnS reichert sich gegenüber FeS und MnS im Senkenbodenkörper an, welches auch durch thermodynamische Modellrechnungen ermittelt wird. Transportwaageexperimente bestätigen die Abscheidungsfolge der Phasen und den Einfluß der QBK-Zusammensetzung auf die Transportrate.

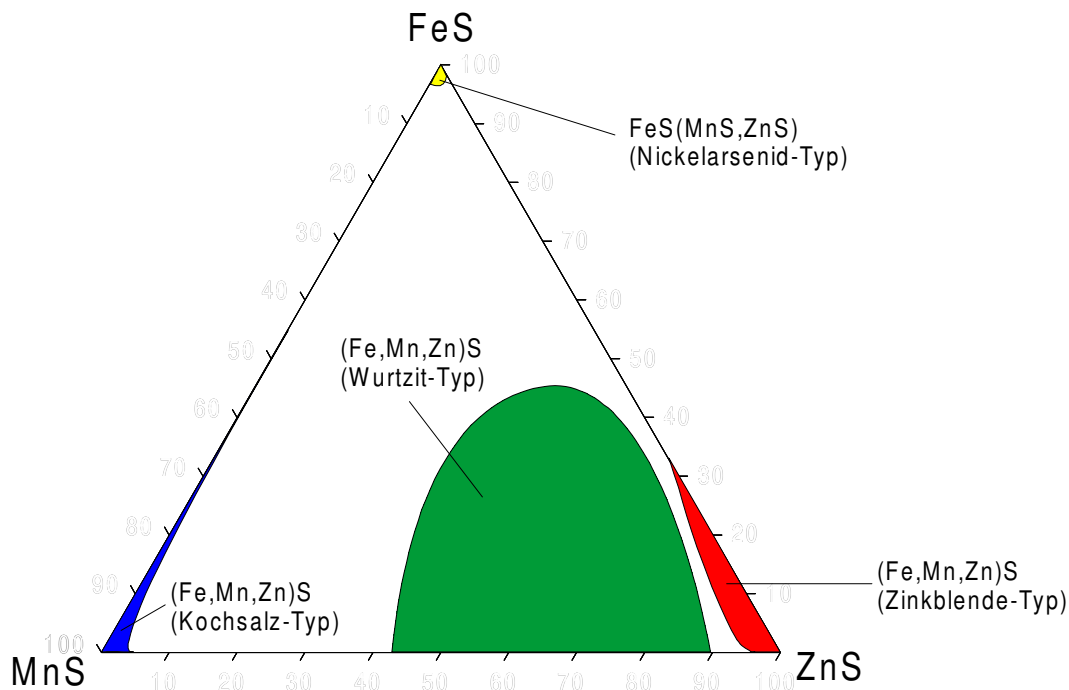
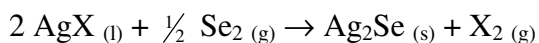
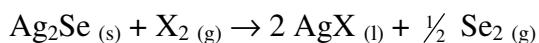


Abb. 7-1: Phasendiagramm FeS/MnS/ZnS für 800 °C.

α -Ag₂Se und α -Ag₂S lassen sich mit Iod, Brom und Chlor endotherm transportieren, allerdings sind die Transportraten sehr gering. Außerdem scheiden sich bevorzugt rundliche Kristalle ab. Dieses liegt an der Entstehung von flüssigen Silberhalogeniden (AgX mit X = Cl, Br, I) in der Transportampulle (Senkenseite), so daß sich die Bildung von α -Ag₂Se über folgende Reaktion beschreiben läßt:



Die Bildung von α -Ag₂S verläuft entsprechend. Thermodynamische Modellrechnungen mit CVTRANS unterstützen diese Annahme.

Mittels Pendelverfahren lassen sich Einkristalle von α -Ag₂Se und α -Ag₂S besser ausgebildet herstellen. Das Ziel, große Einkristalle von α -Ag₂Se und α -Ag₂S mit einer Kantenlänge von mindestens 2 mm für physikalisch-chemische Messungen zu züchten, ist bisher nicht erreicht worden. Durch weitere Variation der Transportparameter sollte das Wachstum größerer Kristalle möglich sein. Dazu sollen auch weitere Pendelexperimente durchgeführt werden.

Eine Röntgenstrukturanalyse von α -Ag₂Se wurde durchgeführt. α -Ag₂Se kristallisiert in der Raumgruppe P2₁2₁2₁. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Silberatomen und einem

Selenatom, wobei ein Ag-Atom verzerrt trigonal-planar von drei Se-Atomen umgeben ist, während das andere Ag-Atom verzerrt tetraedrisch von vier Se-Atomen koordiniert wird (Abb. 7-2).

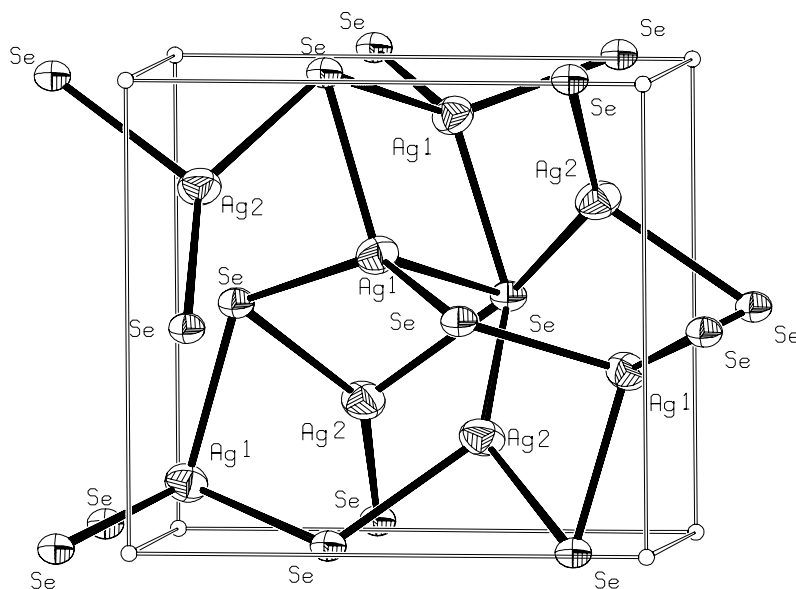


Abb. 7-2: Elementarzelle von α -Ag₂Se.

PdS läßt sich ebenfalls mit den Transportmitteln Iod, Brom und Chlor züchten, während PtS nur mit Chlor transportiert werden konnte. Mischkristalle von PdS/PtS konnten mittels des Chemischen Transports dargestellt werden. Dabei konnte sowohl PdS in die PtS-Struktur (Cooperit) eingebaut werden, als auch PtS in die PdS-Struktur (Vysotskit). Die Größe der PdS-Kristalle konnte mittels eines Pendelverfahrens deutlich gesteigert werden.

Für weitergehende Untersuchungen erscheint es möglich, PdS und PtS in Kristallgitter mit tetraedrischer Koordination des Metallatoms, z. B. ZnS, einzubauen.

Mit der Pendelofenmethode lassen sich Einkristalle von Chalkogeniden größer und besser ausgebildet herstellen. Allerdings muß das geeignete Pendelverfahren ausgewählt werden.

Mit der Transportwaage läßt sich der Transportprozeß in der Ampulle kontrollieren. Neben der Bestimmung der Transportrate in Abhängigkeit von der Transportdauer lassen sich auch Aussagen über die Abscheidungsfolge mehrerer Phasen machen.

8 Anhang

8.1 Verwendete Chemikalien

Br ₂	Riedel-de Haen AG	99 %
Cl ₂	Gerling, Holz & Co	99,8 %
Fe	Riedel-de Haen AG	99 %
I ₂	E. Merck AG	chem. rein
Mn	E. Merck AG	99 %
S	E. Merck AG	99,5 %
Zn	E. Merck AG	99,9 %
Ag	Balzers	99,99%
Se	E. Merck AG	99 %
Pd	Degussa	100 %
Pt	Degussa	99,9 %

8.2 Beispielprogramm der K_p -Methode

```
' globale Variablen
Public System_Name$
Public Name_Diagramm_Sheet$
Public Name_Ausgabe_Sheet$
Public Beschriftung_X$
Public Beschriftung_y$
Public zeile
Public spalte
Global dS As Double
Global dH As Double
Global T As Integer
Global a As Double
Global b As Double
Global c As Double
Global d As Double
'
'
Sub Lös_Rech()
' Löslichkeit des Systems FeS/MnS/ZnS/I2
System_Name$ = "(Fe,Mn,Zn)S / I2 mit Cp"
Name_Diagramm_Sheet$ = "Diagramm"
Name_Ausgabe_Sheet$ = "Ausgabe"
Beschriftung_X$ = "T / °C"
Beschriftung_y$ = "Löslichkeit"

' Tabelle auswählen
Worksheets("Ausgabe").Activate
Lösche_Sheet
zeile = 1: spalte = 1
Feld_anwählen
'
' X1 = 360: y1alt = 1: x1alt = 360: Y2alt = 1
'ln_log_f = 1 / Log(10)
xpos = 2
AnzRkten# = 16
Dim H(16)
Dim S(16)
Dim K#(16)
Dim G#(16)
fehler = 0.000000001
'Start und Endtemperatur
tstart = 2000: tend = 850: Schritte = -50
'Löslichkeitsbereich
LMin = 0: LMax = 1
'Schrittweite
Schrittweite = Int((tend - tstart) / Schritte)
'Aktivitäten der Sulfide
aFeS# = 1 / 3: aMnS# = 1 / 3: aZnS# = 1 / 3
a_FeS$ = Str$(aFeS#): a_MnS$ = Str$(aMnS#): a_ZnS$ = Str$(aZnS#)
'Beschriftungen
xpos = 1
Cells(1, 1) = "T/°C"
Cells(1, 2) = "I (Mn) a=" + a_MnS$
Cells(xpos, 5) = "MnI2"
Cells(xpos, 6) = "Mn2I4"
Cells(xpos, 13) = "S"
Cells(xpos, 14) = "S2"
Cells(xpos, 15) = "S3"
Cells(xpos, 16) = "S4"
Cells(xpos, 17) = "S5"
Cells(xpos, 18) = "S6"
Cells(xpos, 19) = "S7"
Cells(xpos, 20) = "S8"
Cells(xpos, 21) = "p_ges."
Cells(1, 3) = "I (Zn) a=" + a_ZnS$
Cells(xpos, 7) = "ZnI2"
Cells(xpos, 8) = "Zn2I4"

Cells(xpos, 9) = "FeI2"
Cells(xpos, 10) = "Fe2I4"
Cells(xpos, 11) = "FeI3"
Cells(xpos, 12) = "Fe2I6"
Cells(1, 4) = "I (Fe) a=" + a_FeS$
xpos = 2

'THERMODYNAMIK:

' Einwaage I2
m_I2 = 112 / 1000
'Molmasse I2
mm_I2 = 2 * 126.9
' molmassein g/mol
' einwaage in g

' V im l
v = 40/10^V in ml Umrechnungsfaktor aus 10^6m^3 und 10^5N
R = 8.31441

For T = tstart To tend Step Schritte
' I2 -> 2 I
' I
dH = 106800: dS = 180.8: a = 20.39: b = 0.4: c = 0.28
TD
HI = dH: SI = dS
' I2
dH = 62400: dS = 260.7: a = 37.4: b = 0.57: c = -0.63
TD
HI2 = dH: SI2 = dS
H(3) = (2 * HI) - HI2
S(3) = (2 * SI) - SI2

' ZnS + I2 = ZnI2 + .5 S2
' ZnS
dH = -205000: dS = 57.7: a = 49.25: b = 5.27: c = -4.9
TD
HZnS = dH: SZnS = dS
' ZnI2
dH = -63400: dS = 328.2: a = 58.16: b = 0: c = 0
TD
HZnI2 = dH: SZnI2 = dS
' S2
dH = 128600: dS = 228.2: a = 36.48: b = 0.67: c = -3.77
TD
HS2 = dH: SS2 = dS
H(11) = HZnI2 + (0.5 * HS2) - HZnS - HI2
S(11) = SZnI2 + (0.5 * SS2) - SZnS - SI2

' 2 ZnI2 = Zn2I4
dH = -257000: dS = 540: a = 130: b = 0: c = 0 'a von FeS
TD
HZn2I4 = dH: SZn2I4 = dS
H(12) = HZn2I4 - (2 * HZnI2)
S(12) = SZn2I4 - (2 * SZnI2)

' MnS + I2 = MnI2 + .5 S2
' MnS
dH = -214400: dS = 80.3: a = 47.7: b = 7.53: c = 0
TD
HMnS = dH: SMnS = dS
' MnI2
dH = -58500: dS = 334: a = 59: b = 0: c = 0
TD
HMnI2 = dH: SMnI2 = dS
' S2
dH = 128600: dS = 228.2: a = 36.48: b = 0.67: c = -3.77
```

TD
 HS2 = dH: SS2 = dS
 H(1) = HMnI2 + (0.5 * HS2) - HMnS - HI2
 S(1) = SMnI2 + (0.5 * SS2) - SMnS - SI2 ' H(1) = 157579:
 S(1) = 109.199

' 2 MnI2 = Mn2I4
 'Mn2I4
 dH = -278000: dS = 534: a = 130: b = 0: c = 0 'a von FeS
 TD
 HMn2I4 = dH: SMn2I4 = dS
 H(2) = HMn2I4 - (2 * HMnI2)
 S(2) = SMn2I4 - (2 * SMnI2) ' H(2) = -161000: S(2) = -134

' FeS + I2 = FeI2 + .5 S2
 'FeS
 dH = -101700: dS = 60.3: a = -0.5: b = 170.71: c = 0
 TD
 HFeS = dH: SFeS = dS
 'FeI2
 dH = 85700: dS = 349.6: a = 60.24: b = 3: c = -0.3
 TD
 HFeI2 = dH: SFeI2 = dS
 'S2
 dH = 128600: dS = 228.2: a = 36.48: b = 0.67: c = -3.77
 TD
 HS2 = dH: SS2 = dS
 H(13) = HFeI2 + (0.5 * HS2) - HFeS - HI2
 S(13) = SFeI2 + (0.5 * SS2) - SFeS - SI2

' 2 FeI2 = Fe2I4
 'Fe2I4
 dH = 8400: dS = 543.5: a = 130.73: b = 3.27: c = -0.4
 TD
 HFe2I4 = dH: SFe2I4 = dS
 H(14) = HFe2I4 - (2 * HFeI2)
 S(14) = SFe2I4 - (2 * SFeI2)

' FeS + 1.5 I2 = FeI3 + .5 S2
 'FeI3
 dH = 47000: dS = 410: a = 83: b = 0.21: c = -5.7
 TD
 HFeI3 = dH: SFeI3 = dS
 H(15) = HFeI3 + 0.5 * HS2 - HFeS - (1.5 * HI2)
 S(15) = SFeI3 + 0.5 * SS2 - SFeS - (1.5 * SI2)

' 2 FeI3 = Fe2I6
 'Fe2I6
 dH = -42500: dS = 687: a = 182: b = 0.26: c = -10.2
 TD
 HFe2I6 = dH: SFe2I6 = dS
 H(16) = HFe2I6 - (2 * HFeI3)
 S(16) = SFe2I6 - (2 * SFeI3)

' 2 S = S2
 'S
 dH = 277100: dS = 167.8: a = 22.59: b = 23.01: c = 0
 TD
 HS = dH: SS = dS
 H(4) = HS2 - (2 * HS)
 S(4) = SS2 - (2 * SS)

' 3 S = S3
 'S3
 dH = 141500: dS = 269.5: a = 47.8: b = 0: c = 0
 TD
 HS3 = dH: SS3 = dS
 H(5) = HS3 - (3 * HS)
 S(5) = SS3 - (3 * SS)

' 4 S = S4
 'S4
 dH = 145800: dS = 310.6: a = 67.6: b = 0: c = 0

TD
 HS4 = dH: SS4 = dS
 H(6) = HS4 - (4 * HS)
 S(6) = SS4 - (4 * SS)

' 5 S = S5
 'S5
 dH = 109400: dS = 308.6: a = 89.5: b = 0: c = 0
 TD
 HS5 = dH: SS5 = dS
 H(7) = HS5 - (5 * HS)
 S(7) = SS5 - (5 * SS)

' 6 S = S6
 'S6
 dH = 101900: dS = 354.1: a = 111.6: b = 0: c = 0
 TD
 HS6 = dH: SS6 = dS
 H(8) = HS6 - (6 * HS)
 S(8) = SS6 - (6 * SS)

' 7 S = S7
 'S7
 dH = 113700: dS = 407.7: a = 113.5: b = 0: c = 0
 TD
 HS7 = dH: SS7 = dS
 H(9) = HS7 - (7 * HS)
 S(9) = SS7 - (7 * SS)

' 8 S = S8
 'S8
 dH = 100400: dS = 430.3: a = 156: b = 0: c = 0
 TD
 HS8 = dH: SS8 = dS
 H(10) = HS8 - (8 * HS)
 S(10) = SS8 - (8 * SS)

For lauf = 1 To AnzRkten#
 G#(lauf) = (H(lauf) - T * S(lauf))
 K#(lauf) = Exp(-G#(lauf) / (R * T))

Next lauf
 p0# = (m_I2 / mm_I2) * R * T / v
 S1# = p0#
 I2# = p0#

Do
 Do
 S2# = K#(4) * (S1# ^ 2)
 MnI2# = (K#(1) * I2# * aMnS#) / (S2# ^ 0.5)
 Mn2I4# = K#(2) * (MnI2# ^ 2)
 I# = Sqr(K#(3) * I2#)
 S3# = K#(5) * (S1# ^ 3)
 S4# = K#(6) * (S1# ^ 4)
 S5# = K#(7) * (S1# ^ 5)
 S6# = K#(8) * (S1# ^ 6)
 S7# = K#(9) * (S1# ^ 7)
 S8# = K#(10) * (S1# ^ 8)
 ZnI2# = (K#(11) * I2# * aZnS#) / (S2# ^ 0.5)
 Zn2I4# = K#(12) * (ZnI2# ^ 2)
 FeI2# = (K#(13) * I2# * aFeS#) / (S2# ^ 0.5)
 Fe2I4# = K#(14) * (FeI2# ^ 2)
 FeI3# = (K#(15) * aFeS# * (I2# ^ 1.5)) / (S2# ^ 0.5)
 Fe2I6# = K#(16) * (FeI3# ^ 2)

x_I2# = MnI2# + 2 * Mn2I4# + 0.5 * I# + I2# + ZnI2# + 2
 * Zn2I4# + FeI2# + 2 * Fe2I4# + 1.5 * FeI3# + 3 * Fe2I6#

If Not Abs((x_I2# / p0#) - 1) < fehler Then
 I2# = I2# * ((p0# / x_I2#) ^ 0.1)

End If
 'Cells(xpos, 3) = Abs((x_I2# / p0#) - 1)
 Loop Until Abs((x_I2# / p0#) - 1) < fehler

```

x_Zn# = ZnI2# + 2 * Zn2I4#
x_Mn# = MnI2# + 2 * Mn2I4#
x_Fe# = FeI2# + 2 * Fe2I4# + FeI3# + 2 * Fe2I6#
x_S# = S1# + 2 * S2# + 3 * S3# + 4 * S4# + 5 * S5# + 6
* S6# + 7 * S7# + 8 * S8#
x_Metall# = x_Zn# + x_Mn# + x_Fe#

If Not Abs((x_S# / x_Metall#) - 1) < fehler Then
  S1# = S1# * ((x_Metall# / x_S#) ^ 0.5)
End If
Cells(xpos, 4) = Abs((x_S# / x_Mn#) - 1)
Loop Until Abs((x_S# / x_Metall#) - 1) < fehler 'S

l_Mn# = 2 * x_Mn# / x_I2#
l_Zn# = 2 * x_Zn# / x_I2#
l_Fe# = 2 * x_Fe# / x_I2#

'gesamtdruck
p_ges# = I2# + I# + MnI2# + Mn2I4# + S1# + S2# + S3# +
S4# + S5# + S6# + S7# + S8# + ZnI2# + Zn2I4# + FeI2# +
Fe2I4# + FeI3# + Fe2I6#
'Print in Zellen
If xpos / 10 = Int(xpos / 10) Then
  zeile = xpos: spalte = 1
  Feld_anwählen
End If

Cells(xpos, 1) = T - 273
Cells(xpos, 2) = l_Mn#
Cells(xpos, 5) = MnI2#
Cells(xpos, 6) = Mn2I4#
Cells(xpos, 13) = S1#
Cells(xpos, 14) = S2#
Cells(xpos, 15) = S3#
Cells(xpos, 16) = S4#

```

```

Cells(xpos, 17) = S5#
Cells(xpos, 18) = S6#
Cells(xpos, 19) = S7#
Cells(xpos, 20) = S8#
Cells(xpos, 21) = p_ges#
Cells(xpos, 3) = l_Zn#
Cells(xpos, 7) = ZnI2#
Cells(xpos, 7) = ZnI2#
Cells(xpos, 8) = Zn2I4#
Cells(xpos, 9) = FeI2#
Cells(xpos, 10) = Fe2I4#
Cells(xpos, 4) = l_Fe#
Cells(xpos, 11) = FeI3#
Cells(xpos, 12) = Fe2I6#
xpos = xpos + 1
Next T

```

```

'Diagramme
'DialogSheets("Dialog").Show
zeile = 1: spalte = 1
Feld_anwählen
End Sub

```

```
Sub TD()
```

```

T298 = T - 298.15
dH = dH + (a * T298) + (b * 0.5 * 0.001 * ((T ^ 2) - (298.15 ^
2))) + (c * 100000# * ((1 / 298.15) - (1 / T)))
dS = dS + (a * Ln(T / 298.15)) + ((b * 0.001 * T298)) + (c * 0.5
* 100000# * ((1 / (298.15 ^ 2)) - (1 / (T ^ 2))))

```

```
End Sub
```

8.3 Ausgabedateien von CVTRANS

1. Beispiel: ZnS mit Transportmittel Iod

C V T r a n s - Result - File

(c) 1996-1997 Olli Trappe, Institut für anorganische und analytische Chemie II
Universität Giessen R.626, Tel.: 0641/99-34164

Title: ZnS mit I2

Data file: Steffil.dat Input file: ZnS.ein Date: 18.10.99 Time: 13:22:13

*** Model calculation for stationary chemical vapour transport ***
CVT from 1000°C --> 900°C with m(I2,g) = 100mg

Diffusion length = 20.00cm Cross section = 2.00cm²
Diffusion coefficient = 0.025cm²/s Volume = 40.00ml

Substance	n(start)/mmol	m(start)/mg	T°/K	H°/(kcal/mol)	S°/(cal/molK)	G°/(kcal/mol)
I,g	0.000000	0.000	298	25.503	43.179	12.635
I2,g	0.393997	100.000	298	14.856	62.264	-3.698
H2O,g	0.020000	0.360	298	-57.766	45.100	-71.206
ZnS,s	20.525452	2000.000	298	-48.963	13.781	-53.070
ZnI2,g	0.000000	0.000	298	-15.143	78.389	-38.503
S2,g	0.000000	0.000	298	30.716	54.505	14.473
Zn2I4,g	0.000000	0.000	298	-68.071	125.394	-105.439
S,g	0.000000	0.000	298	66.184	40.078	54.241
S3,g	0.000000	0.000	298	33.797	64.369	14.615
S4,g	0.000000	0.000	298	34.824	74.186	12.716
S5,g	0.000000	0.000	298	26.130	73.708	4.165
S6,g	0.000000	0.000	298	24.338	84.575	-0.865
S7,g	0.000000	0.000	298	27.157	97.378	-1.862
S8,g	0.000000	0.000	298	23.980	102.775	-6.647

Calculation: 1 +++++ Tmean = 950°C ++++++

- Source calculation at T = 1273.15K

- Pressure P=1.35499850atm Temperature T=1000°C Volume V=40.00000000ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
ZnS,s	2.0225783582E+01	1.9708003522E+03

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
I,g	6.2374417006E-02	7.91559E+00	1.629077395E-01
I2,g	6.3141874615E-02	1.60259E+01	1.649121636E-01
H2O,g	2.0000000000E-02	3.60304E-01	5.223543477E-02
ZnI2,g	1.4858165101E-01	4.74256E+01	3.880613570E-01
S2,g	1.4786245197E-01	9.48094E+00	3.861829732E-01
Zn2I4,g	7.5543163322E-02	4.82250E+01	1.973014990E-01
S,g	1.2066150442E-06	3.86840E-05	3.151403072E-06
S3,g	1.2570443459E-03	1.20902E-01	3.283112897E-03
S4,g	4.1996524082E-05	5.38563E-03	1.096853347E-04
S5,g	4.3739901746E-07	7.01150E-05	1.142386392E-06
S6,g	9.1439483275E-08	1.75892E-05	2.388190582E-07
S7,g	1.5438589965E-09	3.46472E-07	4.032207295E-09
S8,g	1.9137403186E-10	4.90836E-08	4.998252879E-10
sum	5.1880433599E-01	1.29559E+02	1.354998502E+00

- Sink calculation at T = 1173.15K

- Pressure P=1.35499850atm Temperature T=900°C Volume V=33.89881574ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
ZnS,s	3.0941608832E-02	3.0149503646E+00

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
I,g	4.1264350608E-02	5.23663E+00	1.171816661E-01
I2,g	1.0463851664E-01	2.65581E+01	2.971503377E-01
H2O,g	2.0000000000E-02	3.60304E-01	5.679559444E-02
ZnI2,g	8.6973699803E-02	2.77610E+01	2.469861490E-01
S2,g	1.3155999035E-01	8.43562E+00	3.736013928E-01
Zn2I4,g	9.0876334513E-02	5.80134E+01	2.580687719E-01
S,g	1.6687802709E-07	5.35010E-06	4.738968374E-07
S3,g	1.7417587015E-03	1.67522E-01	4.946211041E-03
S4,g	9.1537878736E-05	1.17388E-02	2.599474118E-04
S5,g	2.0491173135E-06	3.28473E-04	5.819041795E-06
S6,g	7.2846595367E-07	1.40127E-04	2.068682843E-06
S7,g	2.0808133994E-08	4.66976E-06	5.909051697E-08
S8,g	3.9488733016E-09	1.01280E-06	1.121393032E-08
sum	4.7714915772E-01	1.26545E+02	1.354998502E+00

CVT of ZnS,s: 1000.00°C --> 900.00°C with
C(I2,g) = 2.50000mg/ml as transport agent

** Transport rate for ZnS,s = 8.0543 mg/h **

The number of moles of the gaseous species are multiplied
by the stoichiometric coefficient of the corresponding element!

I	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	n(so)-n(si)/mmol	
I,g	6.23744170E-02	4.12643506E-02	2.11100663E-02	
I2,g	1.26283749E-01	2.09277033E-01	-8.29932840E-02	
ZnI2,g	2.97163302E-01	1.73947399E-01	1.23215902E-01	
Zn2I4,g	3.02172653E-01	3.63505338E-01	-6.13326847E-02	
Sum:	7.87994121E-01	7.87994121E-01	-3.68628738E-18	
O				
	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	n(so)-n(si)/mmol	
H2O,g	2.00000000E-02	2.00000000E-02	0.00000000E+00	
Sum:	2.00000000E-02	2.00000000E-02	0.00000000E+00	
Zn				
	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	n(so)-n(si)/mmol	
ZnI2,g	1.48581651E-01	8.69736998E-02	6.16079512E-02	
Zn2I4,g	1.51086326E-01	1.81752669E-01	-3.06663423E-02	
Sum:	2.99667977E-01	2.68726368E-01	3.09416088E-02	
S				
	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	n(so)-n(si)/mmol	
S2,g	2.95724903E-01	2.63119980E-01	3.26049232E-02	
S,g	1.20661504E-06	1.66878027E-07	1.03973701E-06	
S3,g	3.77113303E-03	5.22527610E-03	-1.45414306E-03	
S4,g	1.67986096E-04	3.66151514E-04	-1.98165418E-04	
S5,g	2.18699508E-06	1.02455865E-05	-8.05859148E-06	
S6,g	5.48636899E-07	4.37079572E-06	-3.82215882E-06	
S7,g	1.08070129E-08	1.45656937E-07	-1.34849924E-07	
S8,g	1.53099225E-09	3.15909864E-08	-3.00599941E-08	
Sum:	2.99667977E-01	2.68726368E-01	3.09416088E-02	
Condensed phase				
	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	m(so)/mg	m(si)/mg
ZnS,s	2.02257835E+01	3.09416088E-02	1970.800	3.015

2. Beispiel: ZnS mit Transportmittel Chlor

C V T r a n s - Result - File

(c) 1996-1997 Olli Trappe, Institut für anorganische und analytische Chemie II
Universität Giessen R.626, Tel.: 0641/99-34164

Title: ZnS mit Cl2

Data file: Steffil.dat Input file: ZnSCL.ein Date: 18.10.99 Time: 14:38:53

*** Model calculation for stationary chemical vapour transport ***
CVT from 900°C --> 700°C with p(Cl2,g) = 0.27atmDiffusion length = 20.00cm Cross section = 2.00cm²
Diffusion coefficient = 0.025cm²/s Volume = 40.00ml

Substance	n(start)/mmol	m(start)/mg	T°/K	H°/(kcal/mol)	S°/(cal/molK)	G°/(kcal/mol)
H2O,g	0.020000	0.360	298	-57.766	45.100	-71.206
Cl2,g	0.441442	31.301	298	0.000	53.281	-15.878
Cl,g	0.000000	0.000	298	28.971	39.454	17.213
ZnS,s	20.525452	2000.000	298	-48.963	13.781	-53.070
S2,g	0.000000	0.000	298	30.716	54.505	14.473
S,g	0.000000	0.000	298	66.184	40.078	54.241
S3,g	0.000000	0.000	298	33.797	64.369	14.615
S4,g	0.000000	0.000	298	34.824	74.186	12.716
S5,g	0.000000	0.000	298	26.130	73.708	4.165
S6,g	0.000000	0.000	298	24.338	84.575	-0.865
S7,g	0.000000	0.000	298	27.157	97.378	-1.862
S8,g	0.000000	0.000	298	23.980	102.775	-6.647
ZnCl2,g	0.000000	0.000	298	-63.844	66.184	-83.566
Zn2Cl4,g	0.000000	0.000	298	-152.718	100.148	-182.562
ZnCl2,l	0.000000	0.000	298	-91.311	43.231	-104.194

Calculation: 1 +++++ Tmean = 800°C ++++++

- Source calculation at T = 1173.15K

- Pressure P=0.61050435atm Temperature T=900°C Volume V=40.00000000ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
ZnS,s	2.0084010185E+01	1.9569859524E+03
ZnCl2,l	4.2658523624E-01	5.8137595506E+01

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
H2O,g	2.0000000000E-02	3.60304E-01	4.813258477E-02
Cl2,g	4.1878592321E-08	2.96944E-06	1.007862447E-07
Cl,g	4.6718837601E-07	1.65632E-05	1.124349205E-06
S2,g	2.1525080612E-01	1.38018E+01	5.180288836E-01
S,g	2.3187149706E-07	7.43380E-06	5.580287244E-07
S3,g	3.3556888650E-03	3.22750E-01	8.075898938E-03
S4,g	2.0766690305E-04	2.66312E-02	4.997772407E-04
S5,g	5.4740153308E-06	8.77484E-04	1.317392534E-05
S6,g	2.2915070083E-06	4.40794E-04	5.514807767E-06
S7,g	7.7075759164E-08	1.72973E-05	1.854927756E-07
S8,g	1.7223865254E-08	4.41757E-06	4.145145772E-08
ZnCl2,g	1.4850557731E-02	2.02392E+00	3.573978644E-02
Zn2Cl4,g	2.7904002125E-06	7.60584E-04	6.715458739E-06
sum	2.5367611078E-01	1.65376E+01	6.105043453E-01

- Sink calculation at T = 973.15K

- Pressure P=0.61050435atm Temperature T=700°C Volume V=30.51039993ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
ZnCl2,l	1.2522722729E-02	1.7066717898E+00

- Condensed phases with a < 1 -

ZnS,s a=0.02477;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
H ₂ O,g	2.000000000E-02	3.60304E-01	5.234527881E-02
Cl ₂ ,g	2.3684368271E-07	1.67936E-05	6.198824304E-07
Cl,g	7.7258195221E-08	2.73903E-06	2.022050884E-07
S ₂ ,g	1.9744314116E-01	1.26600E+01	5.167608137E-01
S,g	1.7259481250E-09	5.53338E-08	4.517261791E-09
S ₃ ,g	9.9797202388E-03	9.59849E-01	2.611956192E-02
S ₄ ,g	2.1167922871E-03	2.71457E-01	5.540204123E-03
S ₅ ,g	4.3575736760E-04	6.98519E-02	1.140492045E-03
S ₆ ,g	7.7237488207E-04	1.48574E-01	2.021508927E-03
S ₇ ,g	1.0160533038E-04	2.28022E-02	2.659279674E-04
S ₈ ,g	7.8060925807E-05	2.00210E-02	2.043060463E-04
ZnCl ₂ ,g	2.3320862819E-03	3.17830E-01	6.103685332E-03
Zn ₂ Cl ₄ ,g	6.6476017252E-07	1.81195E-04	1.739852828E-06

 sum 2.3326051907E-01 1.48309E+01 6.105043453E-01

CVT of ZnCl₂,l: 900.00°C --> 700.00°C with
 C(Cl₂,g) = 0.00675atm/ml as transport agent

** Transport rate for ZnCl₂,l = 8.3987 mg/h **

The number of moles of the gaseous species are multiplied
 by the stoichiometric coefficient of the corresponding element!

O	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	n(so)-n(si)/mmol	
H2O,g	2.000000000E-02	2.000000000E-02	-2.16840434E-19	
Sum:	2.000000000E-02	2.000000000E-02	-2.16840434E-19	
Cl	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	n(so)-n(si)/mmol	
Cl2,g	8.37571846E-08	4.73687365E-07	-3.89930180E-07	
Cl,g	4.67188376E-07	7.72581952E-08	3.89930180E-07	
ZnCl2,g	2.97011154E-02	4.66417256E-03	2.50369428E-02	
Zn2Cl4,g	1.11616008E-05	2.65904069E-06	8.50256015E-06	
Sum:	2.97128280E-02	4.66738255E-03	2.50454454E-02	
Zn	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	n(so)-n(si)/mmol	
ZnCl2,g	1.48505577E-02	2.33208628E-03	1.25184714E-02	
Zn2Cl4,g	5.58080042E-06	1.32952034E-06	4.25128007E-06	
Sum:	1.48561385E-02	2.33341580E-03	1.25227227E-02	
S	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	n(so)-n(si)/mmol	
S2,g	4.30501612E-01	3.94886282E-01	3.56153299E-02	
S,g	2.31871497E-07	1.72594812E-09	2.30145548E-07	
S3,g	1.00670665E-02	2.99391607E-02	-1.98720941E-02	
S4,g	8.30667612E-04	8.46716914E-03	-7.63650153E-03	
S5,g	2.73700766E-05	2.17878683E-03	-2.15141676E-03	
S6,g	1.37490420E-05	4.63424929E-03	-4.62050025E-03	
S7,g	5.39530314E-07	7.11237312E-04	-7.10697782E-04	
S8,g	1.37790922E-07	6.24487406E-04	-6.24349615E-04	
Sum:	4.41441374E-01	4.41441374E-01	7.86046575E-19	
Condensed phase	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	m(so)/mg	m(si)/mg
ZnS,s	2.00840101E+01	0.00000000E+00	1956.986	0.000
ZnCl2,l	4.26585236E-01	1.25227227E-02	58.138	1.707

3. Beispiel: Ag₂Se mit Transportmittel Iod

C V T r a n s - Result - File

(c) 1996-1997 Olli Trappe, Institut für anorganische und analytische Chemie II
Universität Giessen R.626, Tel.: 0641/99-34164Title: Ag₂Se mit I₂Data file: Steffil.dat Input file: Ag₂SeI.ein Date: 26.10.99 Time: 17:28:19*** Model calculation for nonstationary chemical vapour transport ***
CVT from 850°C --> 750°C with m(I₂,g) = 120mgDiffusion length = 20.00cm Cross section = 2.00cm²
Diffusion coefficient = 0.025cm²/s Volume = 40.00ml

Substance	n(start)/mmol	m(start)/mg	T°/K	H°/(kcal/mol)	S°/(cal/molK)	G°/(kcal/mol)
I,g	0.000000	0.000	298	25.503	43.179	12.635
I ₂ ,g	0.472796	120.000	298	14.856	62.264	-3.698
H ₂ O,g	0.020000	0.360	298	-57.766	45.100	-71.206
AgI,g	0.000000	0.000	298	37.236	65.707	17.656
Ag ₂ Se,s	6.786655	2000.000	298	-3.845	35.851	-14.529
Se,g	0.000000	0.000	298	56.224	42.204	43.648
Se ₂ ,g	0.000000	0.000	298	32.650	58.183	15.312
Se ₃ ,g	0.000000	0.000	298	41.440	75.236	19.019
Se ₄ ,g	0.000000	0.000	298	43.136	90.570	16.146
Se ₅ ,g	0.000000	0.000	298	32.340	92.051	4.908
Se ₆ ,g	0.000000	0.000	298	31.647	103.564	0.785
Se ₇ ,g	0.000000	0.000	298	33.749	116.199	-0.878
Se ₈ ,g	0.000000	0.000	298	36.352	126.875	-1.456
Ag,s	0.000000	0.000	298	0.000	10.199	-3.039
Ag ₃ I ₃ ,g	0.000000	0.000	298	3.487	122.003	-32.870
AgI,c	0.000000	0.000	298	-14.761	27.587	-22.982
Se,c	0.000000	0.000	298	0.000	10.103	-3.011

Calculation: 1 +++++ Tmean = 800°C ++++++

Cycle: 2 - - - - -

- Source calculation at T = 1123.15K

- Pressure P=0.57403753atm Temperature T=850°C Volume V=40.00000000ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
Ag ₂ Se,s ₂	6.3152421207E+00	1.8610765920E+03
AgI,l	9.4190762721E-01	2.2113400840E+02

- Condensed phases with a < 1 -

Ag,s a=0.12928; Se,l a=0.06734;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
I,g	1.9776702439E-03	2.50975E-01	4.556666924E-03
I ₂ ,g	3.9503646123E-04	1.00263E-01	9.101869143E-04
H ₂ O,g	2.0000000000E-02	3.60304E-01	4.608115977E-02
AgI,g	3.6999716752E-04	8.68651E-02	8.524949296E-04
Se,g	4.0453340827E-06	3.19419E-04	9.320684310E-06
Se ₂ ,g	2.1375108647E-01	3.37555E+01	4.924948983E-01
Se ₃ ,g	7.5122903070E-03	1.77951E+00	1.730875249E-02
Se ₄ ,g	4.2851328661E-03	1.35341E+00	9.873194613E-03
Se ₅ ,g	6.1305405197E-04	2.42033E-01	1.412512085E-03
Se ₆ ,g	1.6840410485E-04	7.97831E-02	3.880128231E-04
Se ₇ ,g	2.0771768091E-05	1.14809E-02	4.785935821E-05
Se ₈ ,g	9.8542703410E-07	6.22474E-04	2.270481030E-06
Ag ₃ I ₃ ,g	4.3487545765E-05	3.06290E-02	1.001978272E-04

sum 2.4914196175E-01 3.80517E+01 5.740375273E-01

- Sink calculation at T = 1023.15K

- Pressure P=0.57403753atm Temperature T=750°C Volume V=33.95742448ml

- Condensed phases with a = 1 -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	mass m(i) / mg
AgI,l	8.3423138401E-04	1.9585458760E-01

- Condensed phases with a < 1 -

Ag₂Se,s₂ a=0.22466; Ag,s a=0.04402; Se,l a=0.12781;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i)/mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i)/atm
I,g	1.1991726807E-03	1.52180E-01	2.964844538E-03
I ₂ ,g	7.8428524286E-04	1.99058E-01	1.939073376E-03
H ₂ O,g	2.0000000000E-02	3.60304E-01	4.944816683E-02
AgI,g	4.8872083229E-05	1.14738E-02	1.208317462E-04
Se,g	6.2635296820E-07	4.94568E-05	1.548600303E-06
Se ₂ ,g	1.8511725222E-01	2.92337E+01	4.576854385E-01
Se ₃ ,g	8.9734118835E-03	2.12562E+00	2.218593839E-02
Se ₄ ,g	9.2333649402E-03	2.91626E+00	2.282864849E-02
Se ₅ ,g	4.0847185467E-03	1.61264E+00	1.009909220E-02
Se ₆ ,g	2.2080275173E-03	1.04607E+00	5.459145652E-03
Se ₇ ,g	4.7801004837E-04	2.64205E-01	1.181836030E-03
Se ₈ ,g	3.8243371161E-05	2.41575E-02	9.455322986E-05
Ag ₃ I ₃ ,g	1.1490676528E-05	8.09308E-03	2.840964449E-05
sum	2.3217747556E-01	3.79538E+01	5.740375273E-01

CVT of AgI,l: 850.00°C --> 750.00°C with
C(I₂,g) = 3.00000mg/ml as transport agent

** Transport rate for AgI,l = 0.4873 mg/h **

The number of moles of the gaseous species are multiplied
by the stoichiometric coefficient of the corresponding element!

I	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	n(so)-n(si)/mmol	
I,g	1.97767024E-03	1.19917268E-03	7.78497563E-04	
I ₂ ,g	7.90072922E-04	1.56857048E-03	-7.78497563E-04	
AgI,g	3.69997167E-04	4.88720832E-05	3.21125084E-04	
Ag ₃ I ₃ ,g	1.30462637E-04	3.44720295E-05	9.59906077E-05	
Sum:	3.26820297E-03	2.85108727E-03	4.17115692E-04	
O				
H ₂ O,g	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	n(so)-n(si)/mmol	
H ₂ O,g	2.00000000E-02	2.00000000E-02	1.08420217E-19	
Sum:	2.00000000E-02	2.00000000E-02	1.08420217E-19	
Ag				
AgI,g	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	n(so)-n(si)/mmol	
AgI,g	3.69997167E-04	4.88720832E-05	3.21125084E-04	
Ag ₃ I ₃ ,g	1.30462637E-04	3.44720295E-05	9.59906077E-05	
Sum:	5.00459804E-04	8.33441128E-05	4.17115692E-04	
Se				
Se,g	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	n(so)-n(si)/mmol	
Se,g	4.04533408E-06	6.26352968E-07	3.41898111E-06	
Se ₂ ,g	4.27502172E-01	3.70234504E-01	5.72676685E-02	
Se ₃ ,g	2.25368709E-02	2.69202356E-02	-4.38336472E-03	
Se ₄ ,g	1.71405314E-02	3.69334597E-02	-1.97929282E-02	
Se ₅ ,g	3.06527025E-03	2.04235927E-02	-1.73583224E-02	
Se ₆ ,g	1.01042462E-03	1.32481651E-02	-1.22377404E-02	
Se ₇ ,g	1.45402376E-04	3.34607033E-03	-3.20066796E-03	
Se ₈ ,g	7.88341627E-06	3.05946969E-04	-2.98063553E-04	
Sum:	4.71412601E-01	4.71412601E-01	-4.87890977E-19	
Condensed phase				
Ag ₂ Se,s ₂	n(source)/mmol	n(sink)/mmol	m(so)/mg	m(si)/mg
Ag ₂ Se,s ₂	6.31524212E+00	0.00000000E+00	1861.077	0.000
Ag,s	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.000	0.000
AgI,l	0.00000000E+00	9.42741858E-01	0.000	221.330
Se,l	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.000	0.000

```

Cycle: 17 - - - - -

- Source calculation at T = 1123.15K

- Pressure P=0.57081800atm  Temperature T=850°C  Volume V=39.99999998ml

- Condensed phases with a = 1 -
  Substance      Number of moles n(i)/mmol      mass m(i) / mg
  Ag2Se,s2       6.3141767536E+00      1.8607626325E+03

- Condensed phases with a < 1 -
  Ag,s  a=0.12922;  AgI,l  a=0.37745;  Se,l  a=0.06740;

- Gaseous species -
  Substance      Number of moles n(i)/mmol      Mass m / mg      Partial pressure p(i)/atm
  I,g            7.4682932740E-04      9.47760E-02      1.720738078E-03
  I2,g           5.6334202692E-05      1.42981E-02      1.297972698E-04
  H2O,g          2.0000000000E-02      3.60304E-01      4.608115979E-02
  AgI,g          1.3965667819E-04      3.27875E-02      3.217770852E-04
  Se,g           4.0491395616E-06      3.19720E-04      9.329452359E-06
  Se2,g          2.1415343054E-01      3.38191E+01      4.934219227E-01
  Se3,g          7.5335108840E-03      1.78453E+00      1.735764594E-02
  Se4,g          4.3012798779E-03      1.35851E+00      9.910398269E-03
  Se5,g          6.1594300836E-04      2.43174E-01      1.419168409E-03
  Se6,g          1.6935685823E-04      8.02345E-02      3.902080223E-04
  Se7,g          2.0908935985E-05      1.15567E-02      4.817540101E-05
  Se8,g          9.9286749510E-07      6.27174E-04      2.287624285E-06
  Ag3I3,g        2.3385939665E-06      1.64711E-03      5.388256113E-06
-----
  sum            2.4774463091E-01      3.78018E+01      5.708179963E-01

- Sink calculation at T = 1023.15K

- Pressure P=0.57081800atm  Temperature T=750°C  Volume V=34.02782447ml

- Condensed phases with a = 1 -
  Substance      Number of moles n(i)/mmol      mass m(i) / mg
  Ag2Se,s2       1.4282224832E-04      4.2089145291E-02
  AgI,l          9.4458677568E-01      2.2176299879E+02

- Condensed phases with a < 1 -
  Ag,s  a=0.09287;  Se,l  a=0.12780;

- Gaseous species -
  Substance      Number of moles n(i)/mmol      Mass m / mg      Partial pressure p(i)/atm
  I,g            5.6954887761E-04      7.22783E-02      1.405244066E-03
  I2,g           1.7655220738E-04      4.48105E-02      4.356060587E-04
  H2O,g          2.0000000000E-02      3.60304E-01      4.934586377E-02
  AgI,g          4.8973404053E-05      1.14976E-02      1.208317462E-04
  Se,g           6.2762234617E-07      4.95570E-05      1.548528339E-06
  Se2,g          1.8548379426E-01      2.92916E+01      4.576429021E-01
  Se3,g          8.9907618973E-03      2.12973E+00      2.218284559E-02
  Se4,g          9.2507876663E-03      2.92176E+00      2.282440539E-02
  Se5,g          4.0922359549E-03      1.61561E+00      1.009674589E-02
  Se6,g          2.2119883169E-03      1.04795E+00      5.457623707E-03
  Se7,g          4.7884525840E-04      2.64667E-01      1.181451644E-03
  Se8,g          3.8308412172E-05      2.41986E-02      9.451808442E-05
  Ag3I3,g        1.1514498815E-05      8.10986E-03      2.840964449E-05
-----
  sum            2.3135393838E-01      3.77925E+01      5.708179963E-01

CVT of Ag2Se,s2: 850.00°C --> 750.00°C with
C(I2,g) = 3.00000mg/ml as transport agent

** Transport rate for Ag2Se,s2 = 0.0465 mg/h **

The number of moles of the gaseous species are multiplied
by the stoichiometric coefficient of the corresponding element!

```

I	n (source) /mmol	n (sink) /mmol	n (so) - n (si) /mmol	
I, g	7.46829327E-04	5.69548877E-04	1.77280449E-04	
I2, g	1.12668405E-04	3.53104414E-04	-2.40436009E-04	
AgI, g	1.39656678E-04	4.89734040E-05	9.06832741E-05	
Ag3I3, g	7.01578189E-06	3.45434964E-05	-2.75277145E-05	
Sum:	1.00617019E-03	1.00617019E-03	4.76456032E-21	
O	n (source) /mmol	n (sink) /mmol	n (so) - n (si) /mmol	
H2O, g	2.00000000E-02	2.00000000E-02	-2.16840434E-19	
Sum:	2.00000000E-02	2.00000000E-02	-2.16840434E-19	
Ag	n (source) /mmol	n (sink) /mmol	n (so) - n (si) /mmol	
AgI, g	1.39656678E-04	4.89734040E-05	9.06832741E-05	
Ag3I3, g	7.01578189E-06	3.45434964E-05	-2.75277145E-05	
Sum:	1.46672460E-04	8.35169005E-05	6.31555595E-05	
Se	n (source) /mmol	n (sink) /mmol	n (so) - n (si) /mmol	
Se, g	4.04913956E-06	6.27622346E-07	3.42151721E-06	
Se2, g	4.28306861E-01	3.70967588E-01	5.73392725E-02	
Se3, g	2.26005326E-02	2.69722856E-02	-4.37175304E-03	
Se4, g	1.72051195E-02	3.70031506E-02	-1.97980311E-02	
Se5, g	3.07971504E-03	2.04611797E-02	-1.73814647E-02	
Se6, g	1.01614114E-03	1.32719299E-02	-1.22557887E-02	
Se7, g	1.46362551E-04	3.35191680E-03	-3.20555425E-03	
Se8, g	7.94293996E-06	3.06467297E-04	-2.98524357E-04	
Sum:	4.72366724E-01	4.72335146E-01	3.15777797E-05	
Condensed phase	n (source) /mmol	n (sink) /mmol	m (so) /mg	m (si) /mg
Ag2Se, s2	0.00000000E+00	6.31431957E+00	0.000	1860.805
Ag, s	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.000	0.000
AgI, l	0.00000000E+00	9.44586775E-01	0.000	221.763
Se, l	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.000	0.000

Cycle: 21 - - - - -

- Source calculation at T = 1123.15K

- Pressure P=0.57077557atm Temperature T=850°C Volume V=39.9999998ml

- Condensed phases with a < 1 -

Ag2Se, s2 a=0.30494; Ag, s a=0.07136; AgI, l a=0.22189;
Se, l a=0.06740;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles n(i) /mmol	Mass m / mg	Partial pressure p(i) /atm
I, g	7.9502769572E-04	1.00892E-01	1.831789914E-03
I2, g	6.3840156078E-05	1.62032E-02	1.470914216E-04
H2O, g	2.0000000000E-02	3.60304E-01	4.608115979E-02
AgI, g	8.2098485550E-05	1.92744E-02	1.891596715E-04
Se, g	4.0490135792E-06	3.19710E-04	9.329162087E-06
Se2, g	2.1414010464E-01	3.38170E+01	4.933912190E-01
Se3, g	7.5328077250E-03	1.78437E+00	1.735602582E-02
Se4, g	4.3007445919E-03	1.35834E+00	9.909164938E-03
Se5, g	6.1584719366E-04	2.43136E-01	1.418947646E-03
Se6, g	1.6932524499E-04	8.02195E-02	3.901351835E-04
Se7, g	2.0904382560E-05	1.15542E-02	4.816490965E-05
Se8, g	9.9262038941E-07	6.27018E-04	2.287054938E-06
Ag3I3, g	4.7508917891E-07	3.34613E-04	1.094633018E-06
sum	2.4772621684E-01	3.77925E+01	5.707755691E-01

- Sink calculation at T = 1023.15K

- Pressure P=0.57077557atm Temperature T=750°C Volume V=34.03061647ml

- Condensed phases with $a = 1$ -

Substance	Number of moles $n(i)/\text{mmol}$	mass $m(i)$ / mg
Ag ₂ Se,s ₂	6.3143196032E+00	1.8608047297E+03
AgI,l	9.4458671411E-01	2.2176298433E+02

- Condensed phases with $a < 1$ -

Ag,s $a=0.09287$; Se,l $a=0.12780$;

- Gaseous species -

Substance	Number of moles $n(i)/\text{mmol}$	Mass m / mg	Partial pressure $p(i)/\text{atm}$
I,g	5.6958623913E-04	7.22830E-02	1.405220949E-03
I ₂ ,g	1.7656088437E-04	4.48127E-02	4.355917269E-04
H ₂ O,g	2.0000000000E-02	3.60304E-01	4.934181526E-02
AgI,g	4.8977422335E-05	1.14985E-02	1.208317462E-04
Se,g	6.2765319185E-07	4.95594E-05	1.548477392E-06
Se ₂ ,g	1.8548680736E-01	2.92920E+01	4.576127891E-01
Se ₃ ,g	8.9906121408E-03	2.12969E+00	2.218065616E-02
Se ₄ ,g	9.2503292261E-03	2.92162E+00	2.282140178E-02
Se ₅ ,g	4.0918985257E-03	1.61548E+00	1.009508505E-02
Se ₆ ,g	2.2117331553E-03	1.04783E+00	5.456546438E-03
Se ₇ ,g	4.7877426917E-04	2.64628E-01	1.181179577E-03
Se ₈ ,g	3.8301472728E-05	2.41942E-02	9.449320958E-05
Ag ₃ I ₃ ,g	1.1515443583E-05	8.11052E-03	2.840964449E-05

 sum 2.3135572379E-01 3.77925E+01 5.707755691E-01

The gas phases and condensed phases are in equilibrium.

=> Calculation terminated!

8.4 Ausgewählte Pulver-Diffraktogramme

Tab. 8-1: PDF-Nummern der in dieser Arbeit vorkommenden Substanzen (aus ICDD).

Substanz	PDF-Nummer
ZnS, Zinkblende	5-566
ZnS, Wurtzit	36-1450
FeS, Zinkblende	23-1123
MnS, Alabandit	6-518
FeS, Troilit	37-477
PdS, Vysotskit	25-1234
PtS, Cooperit	10-9721
α -PdCl ₂	45-482
β -PdCl ₂	1-228
Ag ₂ S, Akanthit	14-72
Ag ₂ Se, Naumannit	24-1041

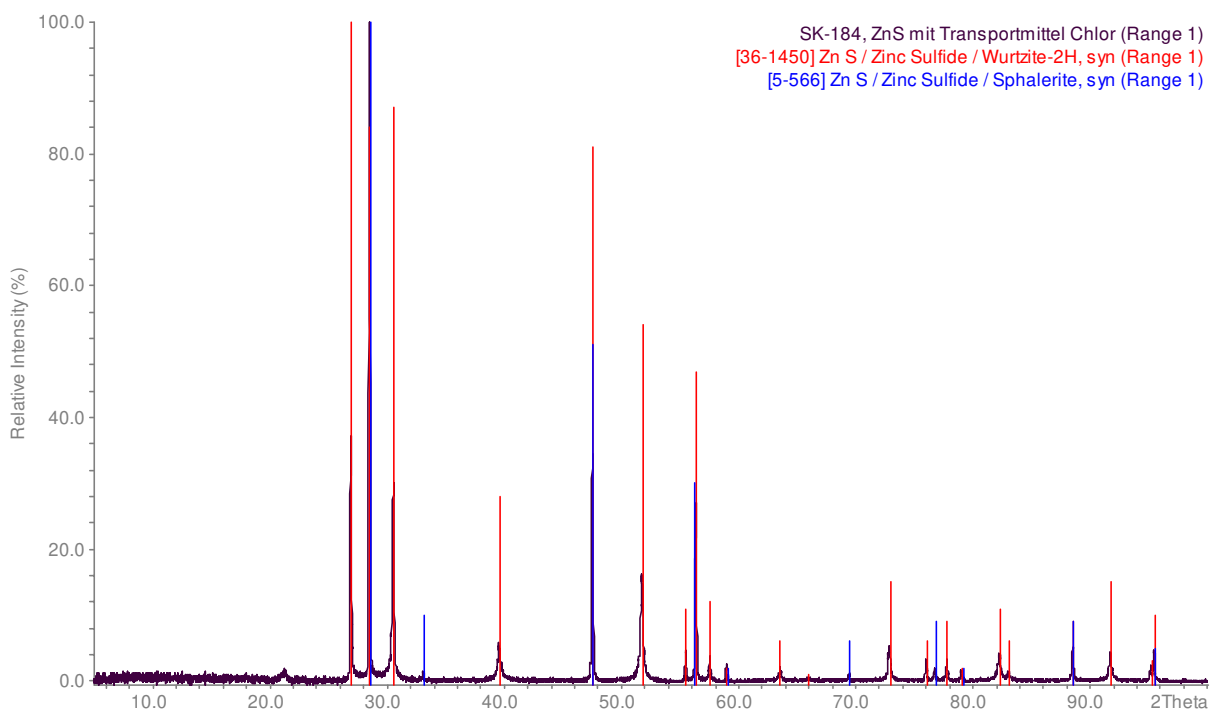


Abb. 8-1: Pulverdiffraktogramm von Probe SK-184.

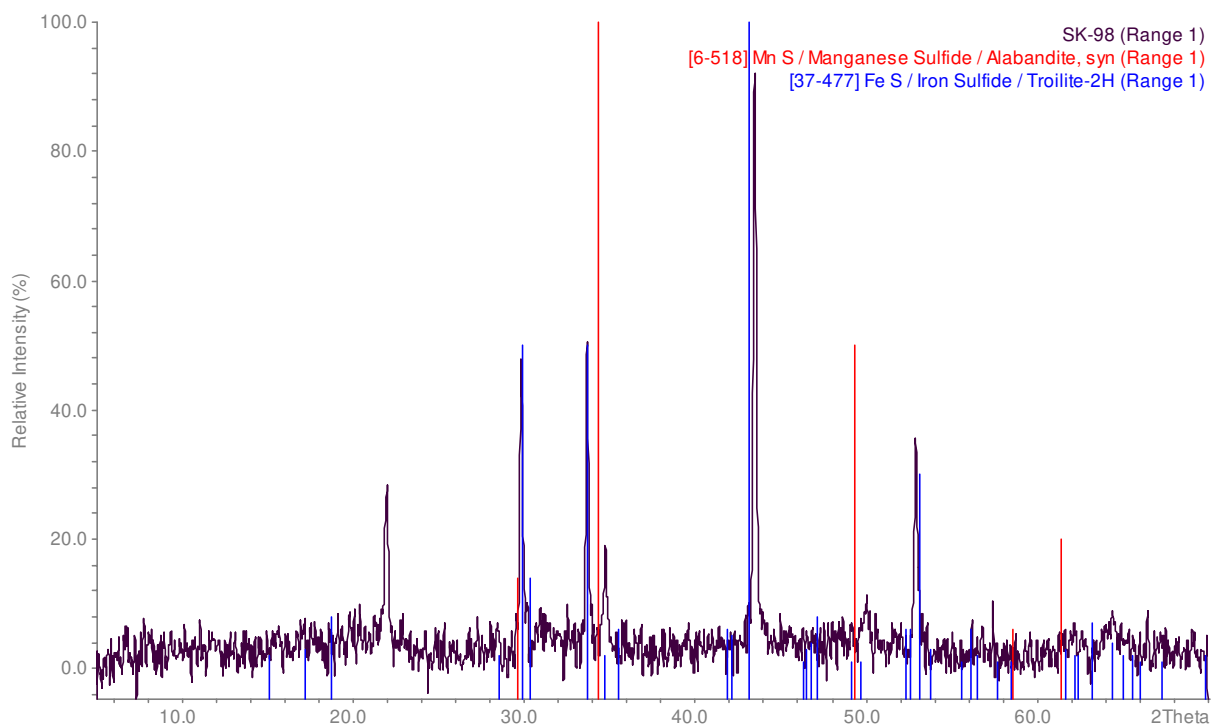


Abb. 8-2: Pulverdiffraktogramm von Probe SK-98.

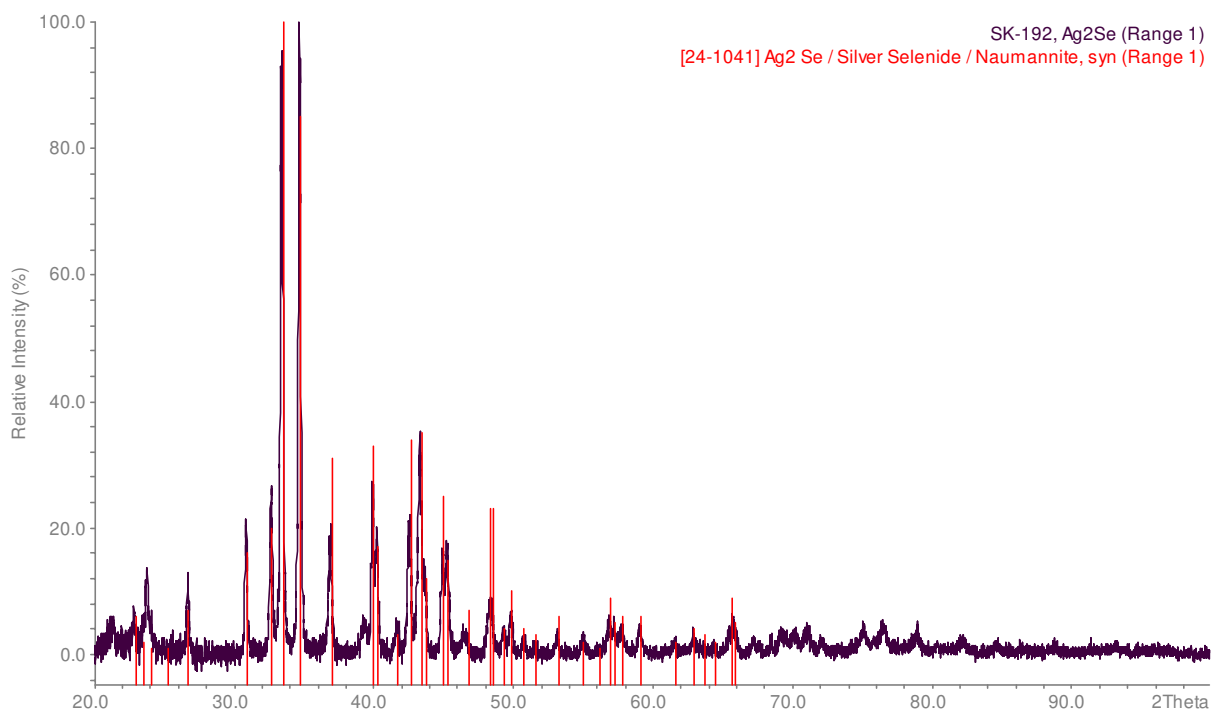


Abb. 8-3: Pulverdiffraktogramm von Probe SK-192.

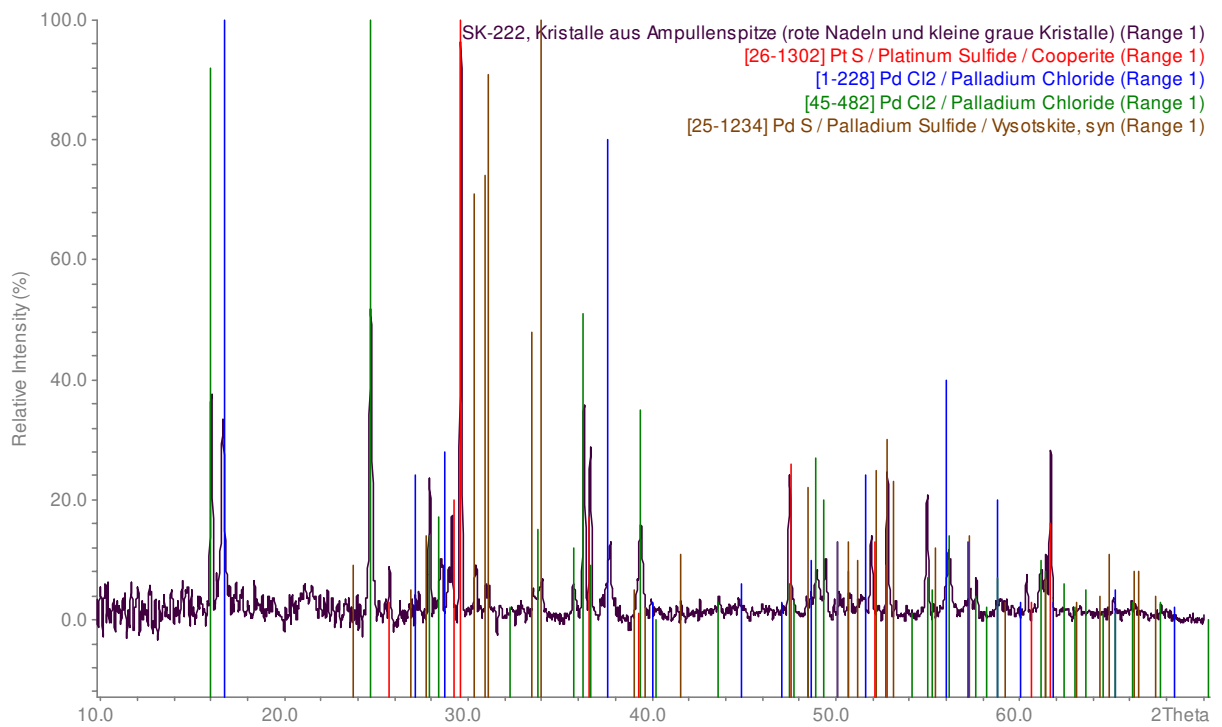


Abb. 8-4: Pulverdiffraktogramm von Probe SK-222 (Ampullenspitze).

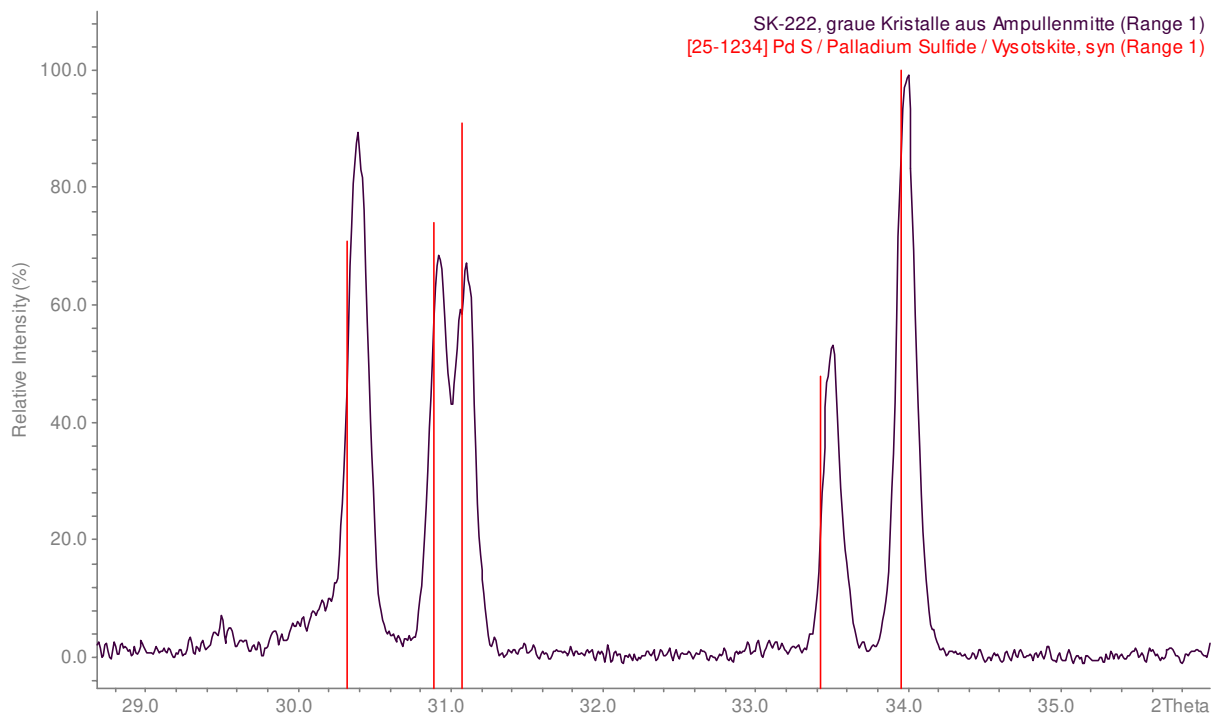


Abb. 8-5: Pulverdiffraktogramm von Probe SK-222 (Ampullenmitte).

8.5 Vergleich der experimentellen und berechneten Gitterparameter im System FeS/MnS/ZnS.

Tab. 8-2: Vergleich der experimentellen und berechneten Gitterparameter für die Wurtzit-Phase.

Zusammensetzung	<i>a</i> exp. [pm]	<i>a</i> ber. [pm]	Diff. [pm]	<i>c</i> exp. [pm]	<i>c</i> ber. [pm]	Diff. [pm]	<i>V</i> _{EZ} exp. [·10 ⁶ pm ³]	<i>V</i> _{EZ} ber. [·10 ⁶ pm ³]	Diff. [·10 ⁶ pm ³]
Mn _{0,18} Zn _{0,82} S	385,48(11)	385,23	0,25	629,82(17)	629,41	0,41	81,05(4)	80,89	0,16
Mn _{0,09} Zn _{0,91} S	384,01(4)	383,77	0,24	628,17(7)	627,53	0,64	80,221(18)	80,04	0,19
Mn _{0,10} Zn _{0,90} S	383,89(8)	383,93	-0,04	628,11(12)	627,74	0,37	80,165(22)	80,13	0,03
Mn _{0,07} Zn _{0,93} S	383,10(12)	383,44	-0,34	627,05(20)	627,11	-0,06	79,90(4)	79,85	0,05
Mn _{0,39} Zn _{0,61} S	389,20(3)	388,65	0,55	634,07(12)	633,80	0,27	83,18(2)	82,91	0,27
Mn _{0,52} Zn _{0,48} S	390,85(5)	390,77	0,08	635,89(16)	636,51	-0,62	84,12(2)	84,17	-0,05
Mn _{0,37} Zn _{0,63} S	387,65(17)	388,32	-0,67	632,62(46)	633,38	-0,76	82,33(7)	82,71	-0,38
Mn _{0,11} Zn _{0,89} S	383,62(3)	384,09	-0,47	627,63(6)	627,95	-0,32	79,99(1)	80,22	-0,23
Fe _{0,34} Zn _{0,66} S	383,52(13)	383,97	-0,45	626,70(14)	628,66	-1,96	79,83(5)	80,26	-0,43
Fe _{0,33} Zn _{0,67} S	383,21(18)	383,92	-0,71	626,79(19)	628,57	-1,78	79,71(6)	80,23	-0,52
Fe _{0,30} Zn _{0,70} S	383,18(13)	383,77	-0,59	626,4(3)	628,31	-1,91	79,65(4)	80,14	-0,49
Fe _{0,18} Zn _{0,82} S	383,22(13)	383,18	0,04	626,7(4)	627,24	-0,54	79,70(5)	79,76	-0,06
Fe _{0,20} Zn _{0,80} S	383,16(7)	383,28	-0,12	626,71(16)	627,42	-0,71	79,680(24)	79,82	-0,14
Fe _{0,10} Zn _{0,90} S	382,51(8)	382,79	-0,28	625,40(18)	626,54	-1,14	79,25(3)	79,50	-0,25
Fe _{0,18} Mn _{0,16} Zn _{0,66} S	383,86(10)	385,79	-1,93	628,09(29)	630,59	-2,50	80,15(4)	81,26	-1,13
Fe _{0,13} Mn _{0,16} Zn _{0,71} S	385,47(5)	385,54	-0,07	629,83(9)	630,14	-0,31	81,046(15)	81,11	-0,07
Fe _{0,16} Mn _{0,09} Zn _{0,75} S	384,47(11)	384,55	-0,08	628,60(18)	628,95	-0,35	80,47(5)	80,54	-0,07
Fe _{0,40} Mn _{0,24} Zn _{0,36} S	387,39(12)	388,17	-0,78	631,59(10)	634,21	-2,62	82,08(4)	82,75	-0,67
Fe _{0,32} Mn _{0,25} Zn _{0,43} S	387,27(11)	387,94	-0,67	631,50(22)	633,71	-2,21	82,02(3)	82,59	-0,57
Fe _{0,11} Mn _{0,10} Zn _{0,79} S	384,4(3)	384,47	-0,07	628,2(4)	628,71	-0,51	80,39(13)	80,48	-0,09
Fe _{0,34} Mn _{0,26} Zn _{0,40} S	384,97(7)	388,20	-3,23	629,02(12)	634,09	-5,07	80,73(3)	82,75	-2,02
Fe _{0,22} Mn _{0,37} Zn _{0,41} S	388,50(10)	389,40	-0,90	633,04(11)	635,33	-2,29	82,75(4)	83,43	-0,68
Fe _{0,14} Mn _{0,03} Zn _{0,83} S	383,69(6)	383,47	0,22	627,29(8)	627,52	-0,23	79,976(17)	79,91	0,06
Fe _{0,39} Mn _{0,04} Zn _{0,57} S	384,52(9)	384,86	-0,34	628,31(9)	629,94	-1,63	80,46(3)	80,80	-0,34
Fe _{0,10} Mn _{0,18} Zn _{0,72} S	389,78(13)	385,72	4,06	634,94(14)	630,30	4,64	83,54(5)	81,21	2,33
Fe _{0,15} Mn _{0,30} Zn _{0,55} S	389,21(21)	387,92	1,29	634,0(3)	633,25	0,75	83,17(6)	82,52	0,65
Fe _{0,09} Mn _{0,10} Zn _{0,81} S	384,8(5)	384,37	0,43	628,6(6)	628,54	0,06	80,60(20)	80,42	0,18
Fe _{0,36} Mn _{0,27} Zn _{0,37} S	387,86(16)	388,46	-0,60	632,62(9)	634,48	-1,86	82,42(4)	82,91	-0,49
Fe _{0,19} Mn _{0,16} Zn _{0,65} S	386,66(8)	385,84	0,82	631,00(7)	630,68	0,32	82,70(3)	81,31	1,39
Fe _{0,29} Mn _{0,23} Zn _{0,48} S	388,44(8)	387,47	0,97	632,89(14)	633,02	-0,13	82,701(23)	82,30	0,40
Fe _{0,09} Mn _{0,43} Zn _{0,48} S	389,94(8)	389,74	0,20	635,02(17)	635,43	-0,41	83,62(3)	83,59	0,03
Fe _{0,44} Mn _{0,13} Zn _{0,43} S	385,92(16)	386,57	-0,65	629,59(17)	632,26	-2,67	81,21(5)	81,82	-0,61

Tab. 8-3: Vergleich der experimentellen und berechneten Gitterparameter für die Zinkblende-Phase.

Zusammensetzung	a exp. [pm]	a ber. [pm]	Diff. [pm]	V_{EZ} exp. [$\cdot 10^6$ pm ³]	V_{EZ} ber. [$\cdot 10^6$ pm ³]	Diff. [$\cdot 10^6$ pm ³]
Fe _{0,13} Zn _{0,87} S	541,48(4)	541,52	0,04	158,76(4)	158,80	0,04
Fe _{0,19} Zn _{0,81} S	541,07(4)	541,80	0,73	158,399(20)	159,04	0,64
Fe _{0,13} Zn _{0,87} S	541,43(7)	541,52	0,09	158,72(4)	158,80	0,08
Fe _{0,05} Zn _{0,95} S	541,348(2)	541,16	-0,19	158,646(10)	158,48	-0,17
Fe _{0,19} Zn _{0,81} S	541,28(2)	541,80	0,52	158,59(2)	159,04	0,45
Fe _{0,14} Zn _{0,86} S	541,06(1)	541,57	0,51	158,39(1)	158,84	0,45
Fe _{0,12} Zn _{0,88} S	541,08(2)	541,48	0,40	158,41(2)	158,76	0,35
Fe _{0,10} Zn _{0,90} S	541,37(1)	541,39	0,02	158,67(1)	158,68	0,01
Fe _{0,09} Mn _{0,05} Zn _{0,86} S	541,88(6)	542,35	0,47	159,12(3)	159,53	0,41
Fe _{0,21} Mn _{0,05} Zn _{0,57} S	541,996(20)	542,90	0,90	159,216(10)	160,01	0,80

8.6 Verzeichnis der benutzten Abkürzungen

Amp.	Ampulle
ber.	berechnet
Brag	Braggit
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
Coop	Cooperit
Diff.	Differenz
EDX	energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
et al.	und Mitarbeiter
Exp.	Experiment/ experimentell
NaCl	Phase mit Kochsalz-Struktur
QBK	Quellenbodenkörper
REM	Rasterelektronenmikroskop
SBK	Senkenbodenkörper
Temp.	Temperatur
TM	Transportmittel
TR	Transportrate
Tr	Troilit
Transp.	Transport
u. a	unter anderem
UV	ultraviolett
vgl.	vergleiche
Vys	Vysotskit
Wz	Wurtzit
z. B.	zum Beispiel
Zb	Zinkblende

8.7 Symbole häufig verwendeter physikalischer Größen

λ	je nach Kontext: Gasphasenlöslichkeit, Wellenlänge
ΔG_{298}^0	freie Standardenthalpie bei 298 K
ΔH_{298}^0	Standardbildungsenthalpie bei 298 K
ΔG^0	frei Reaktionsenthalpie
$\Delta_R H^0$	Reaktionsenthalpie
$\Delta_R S^0$	Reaktionsentropie
a	Aktivität
a, b, c, β	Gitterparameter
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
K_p	Gleichgewichtskonstante
m	Masse
n	Stoffmenge
p	Druck, Partialdruck
R	allgemeine Gaskonstante
s, l, g	Aggregatzustände
S_{298}^0	Standardentropie bei 298 K
t	Zeit
T_1	niedrigere Temperatur im Temperaturgradienten
T_2	höhere Temperatur im Temperaturgradienten
V	Ampullenvolumen
V_{EZ}	Elementarzellen-Volumen

Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name	Stefanie Knitter
Adresse	Altenauer Weg 16 30419 Hannover
Telefon	0511-2717358
Geburtsdag	26. Februar 1969
Geburtsort	Stelle (Kreis Harburg)
Familienstand	ledig, 1 Kind

SCHULBILDUNG

1975 - 1979	Grundschule Havelse, Stadt Garbsen
1979 - 1981	Orientierungsstufe Garbsen
1981 - 1988	Gymnasium Garbsen, Abschluß: Abitur

HOCHSCHULBILDUNG

10/1988 - 09/1991	Mineralogiestudium an der Universität Karlsruhe Vordiplomsprüfung im Juli 1991
10/1991 - 08/1995	Mineralogiestudium an der Universität Kiel Abschluß: Diplom-Mineralogin Thema der Diplomarbeit: "Experimentelle Untersuchungen zur Stabilität und Mischbarkeit von Phasen im System $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ "
seit 09/1997	Dissertation am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Binnewies

BERUFLICHE TÄTIGKEIT

10/1995 - 08/1997	Technische Angestellte am Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, Aufgabenbereich: NMR-Spektroskopie
seit 09/1997	Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover

Veröffentlichungen

- KNITTER St., SCHMID-BEURMANN P., CEMIC L.:
Experimentelle Untersuchungen zur Stabilität von Mischkristallen des Systems Lazulith-Scorzalith.
Ber. Dt. Min. Ges. **1994**, Beiheft 1, 6, 146.
- KNITTER St., SCHMID-BEURMANN P., CEMIC L.:
Crystal chemical investigations on lazulite-scorzalite solid solution.
Ber. Dt. Min. Ges., **1995**, Beiheft 1, 7, 133.
- KNITTER St., SCHMID-BEURMANN P., CEMIC L.:
Substitution of Mg^{2+} and Fe^{2+} in the trigonal bipyramidal coordinated site in $\beta''\text{-(Mg,Fe)Al(PO}_4\text{)O}$.
J. Sol. St. Chem., **1999**, 142, 51.
- SCHMID-BEURMANN P., KNITTER St., CEMIC L.:
Crystal chemical properties of synthetic lazulite-scorzalite solid solution series.
Phys. Chem. Minerals, **1999**, 26, 496.
- KNITTER St., BINNEWIES M.:
Chemischer Transport fester Lösungen 5: Der Chemische Transport von Mischkristallen in den Systemen MnS/ZnS , FeS/ZnS und FeS/MnS
Z. Allg. Anorg. Chem., **1999**, 625, 1582.
- SCHMID-BEURMANN P., KNITTER St., CEMIC L.:
P-T stability of the lazulite-scorzalite solid solution series.
Miner. Petrol. (im Druck).

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und die verwendeten Hilfsmittel angegeben habe.

Hannover, im Dezember 1999

Stefanie Knitter